

**ANÁLISIS DE LA OCURRENCIA DE CONTAMINANTES EMERGENTES  
(GLIFOSATO, PARAQUAT E IBUPROFENO) EN FUENTES SUPERFICIALES Y  
EN AGUA POTABLE DE CÚCUTA - NORTE DE SANTANDER, Y SU  
REMOCIÓN UTILIZANDO TECNOLOGIA DE MEMBRANAS**

**MARIA ANGELICA ALVAREZ BAYONA**

**Tesis de Grado presentado como requisito para optar por el título de Magister en  
Ingeniería Civil**

**DIRECTOR DE LA INVESTIGACIÓN:**

**AYMER MATURANA CORDOBA, PhD**

**CODIRECTOR DE LA INVESTIGACIÓN:**

**AMNER MUÑOZ ACEVEDO, PhD**



**MAESTRÍA EN INGENIERÍA CIVIL**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA CIVIL Y AMBIENTAL**

**UNIVERSIDAD DEL NORTE**

**BARRANQUILLA – ATLÁNTICO**

**2021**

## **AGRADECIMIENTOS**

Primero que todo a Dios.

A mis directores de tesis, los Ingenieros Aymer Maturana y Amner Muñoz, por todo su acompañamiento, mentoría, ayuda, dedicación y todas sus enseñanzas académicas y profesionales en el desarrollo de este proyecto.

A la empresa Aguas Kpital Cúcuta S.A ESP, por su colaboración y acompañamiento en todo lo necesario.

A Minciencias por su apoyo en la financiación en mis estudios de posgrado.

A mis padres y hermana por todo su apoyo incondicional.

## RESUMEN

No todos los Contaminantes Emergentes (CEs) presentes en el agua cruda son removidos a través de la potabilización convencional. Adicionalmente, muchos de ellos se encuentran cada vez más en las fuentes de agua, en ocasiones en muy baja concentración, y no están reglamentados por normas de calidad del agua. Sin embargo, se resalta el hecho de que, aunque su concentración sea usualmente baja, suele ser suficiente para causar efectos potencialmente adversos en la salud humana y en los ecosistemas. Este proyecto tuvo como fin cuantificar la ocurrencia de Glifosato, Paraquat e Ibuprofeno en fuentes superficiales y de agua potable de Cúcuta, Departamento de Norte de Santander - Colombia, evaluando su remoción mediante Nanofiltración y Osmosis Inversa. Con este propósito, se evaluaron cinco puntos de muestreo en los ríos Pamplonita y Zulia, los cuales, de acuerdo con el Índice de Calidad del Agua calculado, se encontraban con una calidad de agua entre regular y aceptable; y adicionalmente dos puntos de agua potable, también fueron considerados, los cuales que según el valor del IRCA determinado, no presentaban ningún riesgo para la salud humana. Los CEs seleccionados se identificaron y cuantificaron utilizando espectrofotometría UV/VIS y HPLC; estableciendo que la sumatoria de las concentraciones de los agroquímicos halladas en el agua cruda y potable sobrepasó la normativa nacional, y de manera individual el Glifosato, cuando se comparó con los límites de control establecidos por la Unión Europea y Reino Unido. Sin embargo, éste mismo producto estuvo por debajo de los valores máximos permisibles en Estados Unidos, Canadá y Australia. Una vez identificada la ocurrencia de los CEs seleccionados en el agua potable se evaluó la capacidad de remoción de estos empleando tecnología de membranas (RO y NF), para lo cual se implementaron modelos de optimización de superficie de respuesta, y se obtuvieron remociones del 100% o muy próximas a este valor, para cada uno de los CEs individuales y en sus mezclas, consiguiendo una repetibilidad cercana al 1% con respecto a otras investigaciones realizadas. Sumado a esto, también se estimó la remoción con altas concentraciones generando resultados similares.

## TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN .....	7
1.1. Planteamiento del Problema.....	8
1.2. Justificación.....	11
1.3. Objetivos .....	11
1.3.1. Objetivo general .....	11
1.3.2. Objetivos específicos.....	12
2. ESTADO DEL ARTE .....	12
2.1. Ocurrencia de CE's Seleccionados en Fuentes Hídricas .....	14
2.1.1. Glifosato .....	14
2.1.2. Paraquat.....	17
2.1.3. Ibuprofeno .....	19
2.2. Remoción de CE's seleccionados utilizando Tecnología de Membranas .....	22
2.2.1. Glifosato .....	22
2.2.2. Paraquat.....	23
2.2.3. Ibuprofeno .....	23
2.3. Efectos potenciales sobre la salud humana al estar en contacto con CE's .....	24
3. MARCO TEÓRICO .....	26
3.1. Contaminantes Emergentes (CE's).....	26
3.1.1. Contaminantes orgánicos persistentes (POPs) .....	27
3.1.2. Productos farmacéuticos (PhAC) .....	27
3.1.3. Productos para el cuidado personal (PCP) .....	27
3.1.4. Disruptores endocrinos (EDC) .....	27
3.1.5. Nanomateriales.....	28
3.2. Tecnología de Membranas .....	28
3.2.1. Microfiltración (MF) .....	29
3.2.2. Ultrafiltración (UF) .....	29
3.2.3. Osmosis Inversa (RO) .....	30
3.2.4. Osmosis Directa (FO).....	30
3.2.5. Nanofiltración (NF).....	30
3.2.6. Incrustaciones/Ensuciamiento de membrana .....	31
3.2.7. Flujo de Permeado (flux).....	31
3.2.8. Porcentaje de Remoción.....	31

3.3.	Metodología de Superficie de Respuesta .....	32
3.4.	Evaluación de Riesgos .....	32
3.4.1.	TDI (Ingesta Diaria Tolerable).....	33
3.4.2.	Cociente de Riesgo (HQ) .....	34
4.	METODOLOGÍA .....	35
4.1.	Selección de los CEs a evaluar en el proyecto .....	36
4.2.	Sitio de Estudio .....	43
4.3.	Muestreo y Caracterización de los sitios de Estudio .....	46
4.4.	Métodos Analíticos para la cuantificación de los CEs seleccionados .....	52
4.4.1.	Glifosato .....	52
4.4.2.	Paraquat.....	55
4.4.3.	Ibuprofeno .....	58
4.5.	Montaje Experimental .....	61
4.5.1.	Selección de las Membranas .....	63
4.6.	Diseño de Experimentos.....	64
4.6.1.	Selección de los parámetros de operación.....	64
4.6.2.	Selección de la Variable de Respuesta .....	66
5.1.	Cuantificación del Glifosato en las muestras de agua recolectadas en el Río Pamplonita y Zulia (Cruda y Potable) .....	66
5.2.	Cuantificación del Paraquat de las muestras de agua recolectadas en el Río Zulia y Pamplonita (Cruda y Potable) .....	68
5.4.	Remoción de la concentración de los CEs seleccionados utilizando Tratamiento de Membranas .....	70
5.4.1.	Glifosato – Alta Concentración (5000 ppm) – RO (Membrana GE – AG).....	70
5.4.2.	Glifosato – Alta Concentración (5000 ppm) – NF (Membrana GE – CK) .....	75
5.4.3.	Paraquat – Alta Concentración (5000 ppm) – RO (Membrana GE – AG).....	79
5.4.4.	Paraquat – Alta Concentración (5000 ppm) – NF (Membrana GE – CK) .....	83
5.4.5.	Ibuprofeno – Alta Concentración (1000 ppm) – RO (Membrana GE – AG).....	87
5.4.6.	Ibuprofeno – Alta Concentración (1000 ppm) – NF (Membrana GE – CK) .....	91
5.4.7.	Mezcla de Glifosato + Paraquat + Ibuprofeno – Alta Concentración (5000, 5000, 1000 ppm) – RO (Membrana GE – AG).....	95
5.4.8.	Mezcla de Glifosato + Paraquat + Ibuprofeno – Alta Concentración (5000, 5000, 1000 ppm) – NF (Membrana GE – CK) .....	104
5.4.9.	Glifosato Baja Concentración (Hallada en el Agua Potable) – RO (Membrana GE – AG)	112
5.4.10.	Glifosato – Moderada Concentración (1 ppm) – RO (Membrana GE – AG) .....	113

5.4.11.	Glifosato Baja Concentración (Hallada en el Agua Potable) – RO (Membrana GE – AK)	114
5.4.12.	Glifosato – Moderada Concentración (1 ppm) – RO (Membrana GE – AK) .....	115
5.4.13.	Glifosato – Baja Concentración (Hallada en el Agua Potable) – NF (Membrana GE – CK)	119
5.4.14.	Glifosato – Moderada Concentración (1 ppm) – NF (Membrana GE – CK) .....	121
5.4.15.	Paraquat – Baja Concentración (Hallada en el agua potable) – RO (Membrana GE – AG)	121
5.4.16.	Paraquat – Moderada Concentración (1 ppm) – RO (Membrana GE – AG) .....	123
5.4.17.	Paraquat – Baja Concentración (Hallada en el agua Potable) – RO (Membrana GE – AK)	123
5.4.18.	Paraquat – Moderada Concentración (1 ppm) – RO (Membrana GE – AK) .....	125
5.4.19.	Paraquat – Baja Concentración (Hallada en el agua potable) – NF (Membrana GE- CK)	129
5.4.20.	Paraquat – Moderada Concentración (1 ppm) – NF (Membrana GE – CK) .....	130
5.4.21.	Ibuprofeno – Moderada Concentración (1 ppm) – RO (Membrana GE – AG) .....	131
5.4.22.	Ibuprofeno – Moderada Concentración (1 ppm) – RO (Membrana GE – AK) .....	132
5.4.23.	Ibuprofeno – Moderada Concentración (1 ppm) – NF (Membrana GE – CK) .....	135
5.4.24.	Mezcla de Glifosato + Paraquat + Ibuprofeno – Baja Concentración (Hallada en el agua potable) – RO (Membrana GE – AG) .....	136
5.4.25.	Mezcla de Glifosato + Paraquat + Ibuprofeno – Moderada Concentración (1, 1, 1 ppm) – RO (Membrana GE – AG) .....	137
5.4.26.	Mezcla de Glifosato + Paraquat + Ibuprofeno – Moderada Concentración (1, 1, 1 ppm) – RO (Membrana GE – AK) .....	138
5.4.27.	Mezcla de Glifosato + Paraquat + Ibuprofeno – Baja Concentración (Hallada en el agua potable) – NF (Membrana GE – CK) .....	147
5.4.28.	Mezcla de Glifosato + Paraquat + Ibuprofeno – Moderada Concentración (1, 1, 1 ppm) – NF (Membrana GE – CK) .....	148
5.5.	Evaluación cuantitativa de riesgos por la presencia de los CEs seleccionados (Glifosato, Paraquat, Ibuprofeno) en el agua potable .....	149
6.	CONCLUSIONES .....	154
7.	RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS .....	155

## 1. INTRODUCCIÓN

El Departamento Norte de Santander es una zona con importantes recursos hídricos y biodiversidad en Colombia. Su capital, Cúcuta, y municipios cercanos son abastecidos por los ríos Pamplonita y Zulía, los cuales están siendo contaminados debido a que las aguas residuales provenientes principalmente de actividades domésticas, agropecuarias, hospitalarias y mineras están siendo vertidas directamente a estos ríos, ya que estas localidades no cuentan con suficientes PTAR (Plantas de tratamiento de aguas residuales). Según el Estudio Nacional del Agua realizado por el IDEAM (Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales) en el 2019 [1], Cúcuta hace parte de los 115 municipios que aportan el 62% de la carga contaminante tanto doméstica como industrial a los ríos del país, los cuales se concentran en nueve subzonas hidrográficas, incluyendo la del Río Pamplonita. En esta zona, los aportes de carga por DBO (Demanda Bioquímica de Oxígeno) son cercanos a 16000 T/año; y por DQO (Demanda Química de Oxígeno) a 34200 T/año.

Además de lo anterior, es importante resaltar que parte de la economía del Departamento Norte de Santander se basa en el sector agropecuario, debido a sus variadas condiciones naturales y climáticas, que van desde clima cálido hasta extremadamente frío. El Área Metropolitana de Cúcuta y sus municipios vecinos se encuentran ubicados en la zona cálida, donde el cultivo más representativo es el arroz con un 24% y un área sembrada de 41071 ha/año [2]. El arroz al ser un cultivo de gran escala no es ajeno a malezas, estas remueven factores esenciales para el desarrollo del cultivo y adicionan compuestos que afectan el crecimiento y los rendimientos [3]. Por tal motivo es necesario llevar a cabo el control de malezas, el cual requiere del uso de productos agroquímicos como es caso de los herbicidas, sin embargo, al ser el arroz una planta que crece en zonas inundables, el uso de estas sustancias tiene mayor contacto con los cuerpos de agua.

A partir de la década de los 90's, ha habido un gran interés en la comunidad científica ambiental y de salud pública por caracterizar las amenazas a la salud humana de un nuevo tipo de sustancias que se denominaron contaminantes emergentes (CEs), lo cual ha llevado a que se realicen numerosas investigaciones en el ámbito internacional. Los CEs corresponden a un grupo diversificado de sustancias tales como: contaminantes orgánicos persistentes, productos farmacéuticos y de cuidado personal, medicamentos veterinarios, disruptores endocrinos y nanomateriales [4]; están hoy en día presentes como trazas en el agua potable [5]–[8], superficial [9]–[12], subterránea [13]–[15], o residual [11], [16]–[18], así como en los sedimentos [19]–[22]. Aparecen en el agua, porque no todos alcanzan a ser removidos por los tratamientos convencionales usados en la mayor parte de los acueductos, y además no están reglamentados dentro de las normas de calidad de agua en la mayoría de los países, lo que genera preocupación debido a sus riesgos potenciales para la salud humana y el medio ambiente [23], especialmente efectos asociados a la toxicidad de los ecosistemas circundantes.

Gran parte de los reportes científicos se han centrado en los CE de tipo productos farmacéuticos y/o de cuidado personal en diferentes fuentes de agua de países como: Estados Unidos, Japón, Reino Unido, Finlandia y España [23], [24].

Sin embargo, no ha sido este el caso de Colombia, en donde la literatura científica reporta poca información a este respecto; por ejemplo, en Antioquia se evaluó la presencia del 4-Nonilfenol que se utiliza como precursor en la fabricación de tensoactivos no iónicos en detergentes y del Triclosán que reportó las mayores concentraciones [7]. Otro estudio realizado en este Departamento fue en la ciudad de Medellín en dos reservorios, donde se determinó la presencia de 17 CEs entre los que se encontraban productos farmacéuticos y de cuidado personal, siendo estos últimos los que se detectaron con mayor frecuencia [25]. En Santiago de Cali, se encontraron altas concentraciones en el agua potable de Ibuprofeno, Naproxeno, Gemfibrozilo, Paracetamol, Sulfametoxazol, Estrógenos, 4-iso-nonilfenol y Bisfenol A [26]. En la ciudad de Bogotá, los contaminantes con las concentraciones más altas en el agua superficial fueron: Cafeína, Bisfenol A, Naproxeno e Ibuprofeno [27].

Con base en lo anterior se puede afirmar que la mayoría de las localidades en el país, continúan sin conocer o reportar el nivel de los CE presentes en las fuentes superficiales y en el agua potable. Sumado a esto, el problema se incrementa al considerar la contaminación por vertimientos líquidos, teniendo en cuenta que el tratamiento de las aguas residuales hasta diciembre de 2017 solo alcanzó un  $\approx 43\%$  de cobertura en el territorio nacional [28]; y, en el Departamento Norte de Santander, la proyección con el tratamiento de aguas residuales no alcanzó el 10% [29].

Actualmente, se están implementando nuevas técnicas para la remoción de CE en el agua, tales como: biorremediación aerobia/anaerobia [30]; membranas (UF/NF/RO) [31]; sorbetes (ad-/ab-) [32]; electrodiálisis [33], entre otros; con el fin de generar alternativas económicas, viables y sostenibles.

En el presente trabajo se realizó un análisis detallado de la ocurrencia de un grupo seleccionado de CE (Glifosato, Paraquat e Ibuprofeno), en las fuentes superficiales (Río Pamplonita y Zulía) y en el agua potable de la ciudad de Cúcuta – Norte de Santander, evaluando su remoción mediante tecnología de membranas. Los resultados obtenidos mostraron que esta puede representar una alternativa viable y sostenible, para la solución de esta problemática en el departamento, la cual se podría replicar en otras zonas de Colombia o el mundo que tengan que enfrentar desafíos similares.

### **1.1. Planteamiento del Problema**

La cobertura del acueducto en el Área Metropolitana de Cúcuta es del 99.6%, cuenta con dos plantas de tratamiento convencional para la potabilización del agua, El Pórtico y El Carmen de Tonchala, ambas ubicadas en la zona rural y cuyas fuentes de abastecimiento son el Río Pamplonita y Zulía. Hasta la fecha ambas cumplen con las normas establecidas en el Decreto 1575 de 2007 [34] y en la Resolución 0330 de 2017 [35]. Además, de acuerdo con el Informe



Nacional de Calidad del Agua para Consumo Humano (INCA) 2017 [36], la ciudad tiene un IRCA (Índice de Riesgo de la Calidad del Agua) de 4.0, categorizándola sin nivel de riesgo.

Con el crecimiento y variación de las actividades antropogénicas, como la industria, la agricultura, el transporte, entre otros; han aumentado los contaminantes presentes en distintas matrices de agua, aire y suelo. Los CE incluyen hormonas, productos cosméticos, de aseo y de cuidado personal, productos farmacéuticos, disruptores endocrinos, entre otros [37]. Se espera que la contaminación por CE se intensifique debido al aumento de la población mundial principalmente en áreas de alta densidad, lo que resultará no solo en un aumento en los niveles de CE sino también en el número de ecosistemas contaminados [38]. En los últimos años la aparición de la resistencia bacteriana es la principal preocupación con respecto a los productos farmacéuticos y en particular a los antibióticos [39], considerando como principal factor de riesgo el uso generalizado tanto en humanos como en animales ya que son excretados inalteradamente hasta en un 95% en las aguas residuales [40] y las PTAR resultan ineficaces en su eliminación.

Por su parte, los efluentes hospitalarios también son de gran preocupación debido a que pueden contener una concentración de productos farmacéuticos aun mayor que las aguas residuales domésticas. En Colombia, se analizaron muestras de aguas residuales sin tratar del Hospital de Tumaco (Nariño), obteniendo las mayores concentraciones para: Paracetamol, Claritromicina, Azitromicina, Clindamicina, Ciprofloxacina, Norfloxacina, Losartan y Valsartan [41]. También se realizó un estudio en las aguas residuales del Hospital de la universidad del Norte en Barranquilla y en el efluente después de su tratamiento, para determinar la presencia de CE de origen farmacéutico; se consideró la Cafeína porque su uso era bajo y el Paracetamol porque era el de mayor uso en el hospital, estableciendo que las dos sustancias estaban presentes en el agua después del tratamiento [42]. Sin embargo, esta situación es crítica en la ciudad de Cúcuta ya que no se realiza ningún tipo de tratamiento de aguas residuales y su vertimiento es directo sobre las fuentes hídricas [43].

La toxicidad de los CE es crónica, con frecuencia pasa de una generación a otra [44] y es poco conocida; por tal motivo no se monitorea de forma rutinaria en los programas de salud pública y ambiental. Los CE pueden resultar dañinos en diferentes formas de vida tanto acuática como terrestre, así como en la salud humana. Por ejemplo, investigaciones llevadas a cabo sobre la toxicidad del Glifosato en conejos mostraron efectos adversos en el sistema reproductivo [45], disminución de peso corporal, efectos hepáticos, renales e irritación de la mucosa gástrica [46]. Por su parte, la ingesta de Paraquat en ratones provocó la disminución de peso corporal y cambios histopatológicos en los pulmones [47]. Entre los efectos potenciales sobre la salud humana de los CE presentes en el agua potable se mencionan: disrupción en el sistema endocrino [48]; trastornos en el sistema nefrológico [49] y neurológico [50], entre otros.

Dentro de las principales actividades económicas de Norte de Santander, se encuentra la agricultura; las zonas cercanas a las fuentes de abastecimiento de agua potable del Área Metropolitana de Cúcuta se caracterizan por la producción intensiva de arroz bajo el sistema de fangueo, donde se utilizan importantes cantidades de herbicidas para el control de malezas,

los cuales entran en contacto directo con el agua alterando de manera importante sus características. La época oportuna para la aplicación de herbicidas comprende el periodo anterior a la siembra y hasta los 30 días después de su emergencia o germinación [3], los métodos más empleados son las quemaduras químicas que utilizan herbicidas de contacto o sistémicos, por ejemplo, el Glifosato se aplica en dosis de 4.0 L/ha en el control de malezas monocotiledóneas (liendre puerco, falsa caminadora, arroz rojo y palo de agua) y dicotiledóneas (*Fimbristylis miliacea*) [51]; y el Paraquat se aplica en dosis de 2.0 L/ha en el control de la falsa caminadora, liendre puerco, arrocillo, piñita, arroz rojo, batatilla, escoba negra, verdolaga y guardarocio [52].

En el Departamento la sobre explotación de los suelos y el uso de semillas contaminadas con arroz maleza (arroz rojo) conlleva a presentar altas infestaciones de esta especie que cada día aumenta y, limita los rendimientos en más del 90% del área sembrada [53], tal y como se comprobó en un estudio realizado en 110 fincas cultivadoras donde se encontró que 85 estaban infestadas de arroz maleza en sus cultivos, siendo necesaria la aplicación de herbicidas [53].

Además de la contaminación de los cuerpos de agua por trazas de agroquímicos; según el POMCA (Plan de Manejo y Ordenamiento de la Cuenca) del Río Zulia, el agua presenta un aumento en la concentración de Hierros Totales y Sulfatos, producto de la extracción del carbón y vertimientos de aguas de enfriamiento de la termoeléctrica Termotasajero que trabaja con este mineral; alteraciones de los valores de DBO, DQO y OD (oxígeno disuelto), debido a la incorporación de aguas residuales municipales cargadas de residuos orgánicos a las corrientes tributarias del río Zulia y posteriormente a esta corriente directamente; además de un aumento de los valores de Coliformes Totales y Termotolerantes, y modificación de los índices de calidad biológica (índice BMWP).

Por su parte el POMCA del Río Pamplonita resalta la alteración de las propiedades químicas, biológicas y físicas del agua; debido a los vertimientos industriales, municipales y mineros del Área Metropolitana de Cúcuta; así como, los asentamientos poblacionales en las riberas del río, donde aproximadamente el 38% de los habitantes residen en zonas de invasión, incrementando el número de descargas y vertimientos.

Es así, que dentro de las problemáticas identificadas sobre el recurso hídrico planteadas por CORPONOR (Corporación autónoma regional de la Frontera Nororiental) en el Plan de Acción 2020 – 2023 [54], se encuentran los vertimientos de aguas residuales domésticas y los generados por la actividad minera que no tienen tratamiento antes de descargar sobre las corrientes hídricas, además del uso excesivo de agroquímicos que contaminan las fuentes superficiales y subterráneas en la región.

En este contexto, esta investigación se plantea responder a las siguientes preguntas:

¿Cuál es la ocurrencia de los contaminantes de preocupación emergente seleccionados (Glifosato, Paraquat e Ibuprofeno) en fuentes superficiales y de agua potable de Cúcuta - Norte de Santander, ¿cuál es el riesgo estimado para la salud y que tan eficiente resulta la utilización de tecnologías de membranas para su remoción?

Lo que conlleva a plantear la siguiente hipótesis conforme los objetivos de la investigación:

Hay ocurrencia relevante de Glifosato, Paraquat o Ibuprofeno en fuentes superficiales y de agua potable de Cúcuta - Norte de Santander, y la concentración encontrada puede ser removida, al menos en un 95%, utilizando tecnología de membranas.

## **1.2. Justificación**

Actualmente en el Departamento Norte de Santander no existe evidencia científica que sustente o no la presencia de CE's en el agua potable suministrada en el Área Metropolitana de Cúcuta. Es por ello, que se seleccionaron dos herbicidas (Glifosato y Paraquat) y un producto farmacéutico (Ibuprofeno); debido al uso intensivo que tienen estas sustancias en la región. Además, de que solo se utilizan tratamientos convencionales para la potabilización y los vertimientos son directamente descargados a las fuentes hídricas. Estudios han demostrado que los tratamientos convencionales son ineficaces en la eliminación de CE's: en México se halló Glifosato en el agua potable [55]; en Grecia, España y Corea, Paraquat [56]–[58]; en Taiwán, Portugal, Turquía, Estados Unidos y Colombia, Ibuprofeno [26], [59]–[62].

Uno de los tratamientos más prometedores para la eliminación de los CE's, son los tratamientos con membranas, los cuales tienen altos porcentajes de remoción en este tipo de sustancias. Por ejemplo, el Glifosato ha tenido remociones superiores al 99% [63], y el Ibuprofeno hasta del 99.9% [64].

Dentro de los estudios toxicológicos que se han reportado a nivel mundial, se ha demostrado que el Glifosato podría estar relacionado con una amplia variedad de afecciones en el ser humano tales como: cáncer, daño renal, afecciones mentales, autismo, Alzheimer, Parkinson y dificultades reproductivas [65]–[71]. Por su parte el Paraquat estaría relacionado con enfermedades neurodegenerativas y Parkinson [50]; y el Ibuprofeno con el deterioro en las células embrionarias del riñón [49].

Los resultados de la investigación ampliarán la información limitada sobre fuentes y ocurrencia de CE's en el agua potable y ayudarán a establecer pautas para propósitos regulatorios, buenas prácticas y de establecer los mejores atributos de un marco de gestión apropiado, por parte de los gobiernos, autoridades ambientales y de salud, así como de las empresas prestadoras del servicio de acueducto y alcantarillado.

## **1.3. Objetivos**

### **1.3.1. Objetivo general**

- Determinar la presencia o ausencia de CE's seleccionados (Glifosato, Paraquat e Ibuprofeno) en fuentes de agua superficial y en el agua potable de Cúcuta - Norte de Santander, y su remoción utilizando tecnología de membranas.

### 1.3.2. Objetivos específicos

- Caracterizar las fuentes de abastecimiento del acueducto de Cúcuta y el agua potable producida, con foco en los CEs seleccionados.
- Determinar la capacidad de remoción de los CEs seleccionados empleando tratamiento con membranas según la optimización realizada con superficie de respuesta.
- Establecer el riesgo potencial para la salud humana del consumo de agua contaminada con los CEs seleccionados.

## 2. ESTADO DEL ARTE

Los CEs se definen como cualquier sustancia química, bioquímica, microorganismo antropogénico o natural que normalmente no es monitoreada en el medio ambiente, pero que puede entrar y causar daños potenciales a la salud de los seres humanos o de los ecosistemas [72]. Se han encontrado en aguas superficiales, subterráneas, así como en agua potable y en las PTAR [24].

En las últimas décadas, la investigación científica ha revelado la aparición de cientos de contaminantes orgánicos de aguas residuales que podrían ser una amenaza para el ecosistema después de ser liberados a las aguas superficiales. Estos CEs pertenecen a diversas clases de productos químicos y se detectan típicamente en niveles de trazas (es decir, ng/L o mg/L) en aguas superficiales y subsuperficiales [73].

La modernización y expansión urbana ha dado lugar al aumento de los desechos a nivel mundial, derivada de las actividades industriales, agrícolas y residenciales; y las plantas de tratamiento de agua no están debidamente equipadas para eliminar los CEs provenientes de los hogares y de aguas residuales industriales a nivel de trazas. La eliminación insuficiente de estas sustancias conduce a la descarga mediante efluentes líquidos, lo que resulta en la contaminación de los medios acuáticos [74].

Es así, que, a pesar de los avances en las tecnologías de tratamiento, el diseño de la mayoría de las plantas municipales existentes no es adecuado para eliminar los CEs. Así mismo, se evidencia la falta de estándares de salud pública que proporcionen pautas para el tratamiento de estos contaminantes [24].

Muchos de los productos y medicamentos utilizados comúnmente contienen componentes químicos que pueden persistir a través de sistemas de tratamiento de aguas residuales y, finalmente, entrar en el medio acuático como compuestos principales, metabolitos o productos de transformación [75]. El problema radica en el fácil acceso que se tiene a ellos y el uso prolongado de estos. Su estudio ha tomado un gran auge en las últimas dos décadas a nivel mundial, y gran parte de las investigaciones se han centrado en los contaminantes introducidos en el agua por productos farmacéuticos y de cuidado personal en: Estados Unidos, Japón, Reino Unido, Finlandia y España [23], [24].

Los CEs deben considerarse como un problema de hoy ya que en los próximos años el ambiente puede encontrarse con muchas bacterias resistentes sin tratamiento efectivo. Según el Banco Mundial estas bacterias podían matar a 10 millones de personas por año para el 2050 y empujar a 28 millones a la pobreza [76].

Actualmente la presencia de CEs no se encuentra regulada en el suministro de agua potable y por lo tanto no son regularmente monitoreados en el ambiente [77]; sin embargo, en Europa y América del Norte hay algunos intentos para realizar una lista de prioridades en este sentido [44]. En forma similar, la evaluación del riesgo ambiental y humano de estos compuestos, su distribución y acumulación no está bien establecida [78], siendo una de las principales brechas en materia científica, en el conocimiento acerca de su destino, comportamiento y efectos, así como en las tecnologías de tratamiento más adecuadas para su eliminación eficiente.

Los tratamientos convencionales utilizados para potabilizar el agua hoy en día no son del todo satisfactorios, por tal razón, es importante identificar y evaluar la eficiencia de otras tecnologías para el tratamiento de aguas, con el fin de proponer alternativas que permitan minimizar la presencia de CEs a un bajo costo económico, energético y ambiental [79]. La estrategia efectiva a largo plazo para abordar este problema está en la modificación de las tecnologías actuales de potabilización, y la presente en las PTAR, así como su integración con el sistema de gestión integral y circular del agua [44].

La mayor parte de las investigaciones que se han realizado en países desarrollados y en Latinoamérica, han determinado que los CEs son debidos a productos farmacéuticos, de cuidado personal, y disruptores endócrinos; los cuales son descargados en las PTAR y en el peor de los casos directamente a los ríos y quebradas.

Las PTAR se encuentran entre las principales fuentes de CEs que llegan a las aguas superficiales. Esto se asocia principalmente con el bajo rendimiento de las tecnologías convencionales (por ejemplo, lodos activados, tratamiento anaerobio, filtración por arena, coagulación-floculación, etc.) para la eliminación de trazas de los CEs [80]. Sin embargo, el escenario es más crítico en países en vía de desarrollo, pues en su mayoría las PTAR son inexistentes, y por lo tanto se descargan directamente a las fuentes hídricas.

Otra de las fuentes importantes de CEs son los lodos residuales de las PTAR, los que se utilizan como fertilizantes en campos agrícolas, cultivos ornamentales y de arbolado urbano; lo que puede resultar en lixiviación de CEs hacia las aguas subterráneas [72]. En forma similar, la quema o incineración de tales lodos pueden liberar hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) a la atmósfera y llegar las aguas superficiales [81]. Sumado a esto, las aguas residuales sin tratar también se aplican directamente en las áreas agrícolas, y se emplean para riego del arbolado urbano o institucional como estrategia de reúso [82].

La entrada continua de CEs en el medio ambiente puede afectar a varios organismos, principalmente microorganismos presentes en el agua dulce y la biota acuática en general [82]. Se ha estudiado por parte de la comunidad científica que la exposición de los seres humanos a un gran número de CEs puede ser capaz de alterar el sistema endocrino, bloqueando o perturbando las funciones hormonales de los organismos, irregularidades del

sistema inmunitario, disminución de la fertilidad, e incluso pueden incrementar la incidencia de diferentes tipos de cáncer [83].

Por su parte, la mayoría de las PTAP (Plantas de tratamiento de agua potable) solo cuentan con tratamientos convencionales, los cuales no son capaces de eliminar los CE y los químicos empleados para la desinfección pueden formar subproductos de desinfección, que son indeseables ya que pueden ser incluso más tóxicos que los compuestos originales. Los ejemplos incluyen la formación del carcinógeno Nitrosodimetilamina (NDMA) cuando el antibiótico Azitromicina reacciona con Monocloramina [84].

## **2.1.Ocurrencia de CEs Seleccionados en Fuentes Hídricas**

Son muchos los CE que se encuentran presentes en las fuentes hídricas; para la realización de esta investigación se seleccionaron dos herbicidas (Glifosato y Paraquat) debido a la gran influencia agrícola que tiene el Departamento Norte de Santander y un producto farmacéutico (Ibuprofeno) teniendo en cuenta que es un medicamento de venta libre y el uso masivo que se le da en diferentes tipos de padecimientos. En el capítulo 4 se explica más detalladamente la selección de dichos contaminantes.

### **2.1.1. Glifosato**

El Glifosato es un herbicida no selectivo de amplio uso que se utiliza principalmente en la agricultura para el control de malezas en los cultivos, sin embargo, también se usa en aplicaciones forestales, domésticas y urbanas, en el control de especies invasoras en sistemas acuáticos y humedales y en la erradicación de cultivos ilícitos. Desde 1974 en los Estados Unidos, se han aplicado más de 1.6 mil millones de kilogramos de ingrediente activo de Glifosato. A nivel mundial, su uso se ha multiplicado casi por 15 desde que se introdujeron en 1996 los cultivos genéticamente modificados tolerantes al Glifosato "Roundup Ready" [85]. Situación que no es ajena en países en desarrollo, donde su uso también se ha intensificado.

Hasta hace algunas décadas su uso y exposición era muy limitado por lo cual se clasificó como poco peligroso, pero con su adopción masiva, se puso en evidencia los efectos adversos que pueden generar en la salud y el ambiente [86]. La Agencia Internacional para el Estudio del Cáncer (IARC) de la Organización Mundial de la Salud (OMS) en 2015 reclasificó el Glifosato como probablemente cancerígeno para los humanos, (categoría 2A), dado que la evidencia es limitada, aunque suficiente en animales [87].

Debido a la categorización de toxicidad, muchos países decidieron tomar medidas al respecto, imponiendo restricciones o declarado la intención de prohibir el Glifosato, entre ellos Colombia donde se suspendió (temporalmente) su uso en los programas de erradicación de cultivos ilícitos, dentro del "Plan Colombia" [88]. Sin embargo, en el país el porcentaje de cultivos ilícitos es muy bajo en comparación con los lícitos donde se usa principalmente para cultivos de: algodón, arroz, maíz, café, plátano, banano, caña, potreros y para sorgo, incluso para cultivos forestales.

El uso intensivo del Glifosato ha generado el aumento de residuos de este en diferentes matrices ambientales. Se ha comprobado que se adsorbe en la arcilla y materia orgánica, ralentizando su degradación por los microorganismos del suelo y provocando la acumulación con el tiempo [89]. Por su parte, son muchas las fuentes de agua en las que se ha encontrado la presencia del herbicida a pesar la fuerte absorción que tiene con el material fino, por ejemplo, después de fuertes lluvias, partes del Glifosato y su metabolito AMPA (Ácido Aminometilfosfónico) terminan en la fase disuelta en el agua subterránea [55].

Se ha informado de la presencia del Glifosato en varios estudios realizados en diferentes fuentes hídricas. En Alberta una provincia ubicada en el oeste de Canadá, dedicada principalmente a cultivos de granos, se realizaron muestreos a fuentes de agua superficial, entre las que encontraban: arroyos, humedales y flujos de retorno de riego agrícola; se detectó Glifosato en la mayoría de los sitios (8 de 13), pero solo en 16 de las 74 muestras recolectadas. Los niveles encontrados estuvieron entre 0.2 - 6.079  $\mu\text{g/L}$ , las concentraciones más bajas correspondieron al mes de abril, que estaban relacionados con la aplicación del herbicida en el año anterior [90].

Por su parte, en Ohio se realizó un estudio a una cuenca agrícola para determinar la presencia de Glifosato en la escorrentía, cuando se aplican diferentes concentraciones; en el caso del tratamiento de cultivos con altas dosis del herbicida se detectó la mayor concentración un día después de la aplicación (5.2 mg/L), y hasta 4 meses después (2  $\mu\text{g/L}$ ). Para el tratamiento con bajas dosis, la máxima concentración en el escurrimiento se detectó para eventos de 9 a 10 días después de la aplicación (<100  $\mu\text{g/L}$ ) y disminuyó en los 2 meses posteriores (<2  $\mu\text{g/L}$ ) [91].

En Washington, Maryland, Iowa y Wyoming; se investigó la presencia de Glifosato y AMPA, en estanques primaverales y arroyos adyacentes; donde se usa el herbicida principalmente en los meses de verano para controlar la celidonia menor (*Ranunculus ficaria*), así como la aplicación a campos de soja y maíz modificado genéticamente que se cultivan en los sitios de estudio. Se tomaron muestras antes y después de la aplicación, encontrando concentraciones (328  $\mu\text{g/L}$ ) que excedían el estándar de vida acuática de agua dulce 65  $\mu\text{g/L}$  [92].

En el medio Oeste de los Estados Unidos, en el norte de Missouri, se investigaron los patrones temporales en las concentraciones de Glifosato medidas semanalmente durante la temporada de crecimiento; se detectó en el 44% de las muestras, con más frecuencia en arroyos urbanos que en agrícolas, y en concentraciones similares a las de los arroyos con alto uso de suelo agrícola (> 40% cultivo en hileras); la medición en un intervalo de 2 días en 8 sitios de muestreo reveló que el transporte del herbicida parecía estar controlado por el flujo de primavera y que la duración máxima de la concentración fue breve, también se determinó que es poco probable que el muestreo semanal capture las concentraciones máximas de Glifosato [93].

En el Estado de Campeche, ubicado en la zona maya del occidente de la península de Yucatán, México, se investigó la presencia de Glifosato en aguas subterráneas, potable, embotellada y orina de agricultores; debido al uso excesivo del herbicida en esta comunidad; determinando las concentraciones más altas en el agua subterránea (1.42  $\mu\text{g/L}$ ), y estableciendo que el Glifosato cuando se absorbe por vía oral se excreta inalteradamente, ya

que las pruebas realizadas a los trabajadores del sitio de estudio permitieron establecer que en la orina había presencia de este ( $0.47 \mu\text{g/L}$ ) [55].

En el sur de México se realizó un estudio que detectó la presencia del Glifosato en cuerpos de agua derivados del cultivo de soja transgénica, arrojando valores de concentración hasta de  $36.7 \mu\text{g/L}$  durante la estación seca, permitiendo establecer que en la temporada de lluvias se produce una reducción de la concentración del herbicida, debido a que las precipitaciones permiten la movilidad, lixiviación y finalmente la dilución del Glifosato. Los sitios elegidos para el muestreo incluyeron: canales de riego, pozos (agua subterránea, ya sea para uso doméstico o agrícola) y varios puntos a lo largo de las riberas de los ríos Cahoacán y Coatán [94].

En Argentina se realizó un estudio para determinar el destino ambiental del Glifosato y AMPA, en aguas superficiales y suelos de cuencas agrícolas. En el agua superficial estudiada, se detectó la presencia en aproximadamente el 15% y el 12% de las muestras analizadas. Se estableció que el Glifosato y AMPA son más frecuente en la materia particulada en suspensión y sedimentos, que en el agua [95].

En las veredas Puente Boyacá, Bojirque y Montoya del municipio de Ventaquemada (Boyacá), en Colombia, zonas dedicadas a labores agrícolas, dentro de las cuales se destacan los cultivos de papa y zanahoria; se determinó la presencia de Glifosato en diferentes fuentes hídricas aledañas a los cultivos, como quebradas y reservorios, principalmente, en los meses de junio y julio. Encontrando valores entre 201 y  $2777 \mu\text{g/L}$  [96].

A continuación, en la Tabla 1 se presenta un breve resumen de la ocurrencia del Glifosato en diferentes partes del mundo.

**Tabla 1. Estudios sobre la Ocurrencia de Glifosato en fuentes hídricas a nivel mundial**

Nº	País	Fuente	Concentración ( $\mu\text{g/L}$ )	Referencia
1	Canadá	Agua Superficial	6.07	[90]
2	Estados Unidos	Agua Superficial	328	[92]
3	Estados Unidos	Agua Superficial	27.8	[93]
4	Estados Unidos	Agua Superficial	3.08	[97]
		Agua Superficial	73	
5	Estados Unidos	Agua Superficial	430	[98]
6	México	Agua Subterránea	1.41	[55]
		Agua Potable	0.65	
7	Argentina	Agua Superficial	0.1 a 7.6	[95]
8	Alemania	Agua Superficial	0.59	[99]
9	Canadá	Agua Superficial	40.8	[100]
10	Suiza	Agua Subterránea	0.009 a 0.025	[101]
		Agua Superficial	2.1	
11	España	Agua Subterránea	2.5	[102]
12	Hungría	Agua Superficial	LOD (0.05 – 0.12) < LOD – $0.68 \pm 0.090$	[103]
		Agua Subterránea	$0.12 \pm 0.085$ – $0.98 \pm 0.003$	
13	Colombia	Agua Superficial	201 – 2777	[96]
14	Uruguay	Agua Superficial	8.30	[104]



Nº	País	Fuente	Concentración (µg/L)	Referencia
15	Venezuela	Agua Superficial	< 1.24	[105]
16	India	Agua Superficial	LOD (0.04) – LOQ (0.11)	[106]
17	Canadá	Agua Superficial	<0.002 a 3	[107]
18	Argentina	Agua de Subterránea	0.6 a 11.3	[108]
		Agua Bebedero Animal	0.6 a 21.2	
19	Argentina	Agua Superficial	0.1 a 8.2	[109]
		Agua Subterránea	0.1 a 8.5	
20	Estados Unidos	Aguas Subterráneas	0.042	[110]
21	Estados Unidos	Escorrentía	2 a 5.153	[91]
22	México	Agua Superficial	Estación seca >0.13 a 36.71 Estación de lluvias >0.13 a 0.89	[94]
		Agua Subterránea	Estación seca >0.13 a 18.43 Estación de lluvias >0.13 a 0.56	
		Agua Estancada	Estación seca 0.23 a 22.86 Estación de lluvias 0.33 a 1.33	

### 2.1.2. Paraquat

El Paraquat es un herbicida no selectivo, de contacto y de acción rápida; extremadamente tóxico, que se usa ampliamente para el control de malezas en varios cultivos, tales como: maíz, arroz y soya. Además, es empleado como alternativa al Roundup en cultivos transgénicos con malezas resistentes al Glifosato [111]. Es uno de los herbicidas más usados y vendidos a nivel mundial, la OMS lo clasifica como Clase II, moderadamente peligroso [112] y la EPA (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos) como categoría E ya que no hay evidencia de carcinogenicidad en seres humanos y no requiere una evaluación de cáncer por separado [113].

Debido a su toxicidad se encuentra prohibido y restringido en al menos 40 naciones, sin embargo, se sigue distribuyendo, la mayoría en países asiáticos y latinoamericanos [114]. En Colombia es utilizado para varios tipos de cultivos, y es de resaltar que las primeras aspersiones para la erradicación de cultivos ilícitos se realizaban con Paraquat, sin embargo, a raíz de las consecuencias perjudiciales y las graves denuncias de entidades públicas y privadas, el gobierno nacional se vio obligado a cambiar el agente químico por Glifosato [114].

Una vez introducido en el medio ambiente el Paraquat se adhiere a las partículas del suelo y tiende a permanecer fuertemente unido durante mucho tiempo en un estado inactivo, aunque también puede desorberse nuevamente y volverse biológicamente activo; la vida media en el suelo puede ser de hasta 20 años. En el medio acuático, el Paraquat se adsorbe en partículas y sedimentos con una vida media de entre 2 y 820 años, dependiendo de la luz solar y la profundidad del agua [111].

El Paraquat no se degrada química o microbiológicamente fácilmente y demuestra una persistencia a largo plazo en las aguas de los ríos con más del 80% restante después de 56 días de incubación [115]. Varias investigaciones han demostrado la presencia del herbicida

en diferentes fuentes hídricas, tanto en aguas superficiales, subterráneas, así como en el agua potable.

En el norte de Vietnam en la provincia de Mai Chau, se estudió la presencia de Paraquat en un arroyo que atraviesa cinco aldeas, durante la estación seca y lluviosa, determinando las concentraciones más altas durante el verano (134.08 µg/L), esto debido a la menor cantidad de lluvia y también a la mayor tasa de evaporación del agua en el arroyo [116].

En un arroyo en la región urbana de la ciudad de Sao Carlos (Estado de Sao Paulo, Brasil), se determinó que la presencia de Paraquat en muestras de agua dependía de los valores de DBO y DQO [117].

Así mismo, se estudió la contaminación de Paraquat en muestras de agua superficial en un arroyo rural de la región montañosa del estado de Río de Janeiro al sureste de Brasil, una zona que se caracteriza por el uso intensivo del herbicida en la producción agrícola; la prueba de correlación de Spearman indicó que las concentraciones de Paraquat encontradas en las aguas superficiales evaluadas se correlacionaron positivamente con la precipitación mensual durante un año ( $R = 0.7053$ ,  $p = 0.0128$ ), siendo así que el régimen de lluvias local parece ser un predictor importante de la contaminación del agua [118].

En aguas superficiales del Parque Natural de Torreblanca (Castelló, España), se investigó la presencia de Paraquat encontrado que la eficiencia de extracción de un cartucho de sílice se ve seriamente afectado por la presencia de ácidos húmicos en las concentraciones típicas encontradas del herbicida en el agua natural (10000 µg/L) [119].

Se estudiaron tres zonas (Cabanes-Torreblanca, L'Albufera, Oliva Pego Marsh) en España cerca del mar mediterráneo donde predomina el cultivo de cereales, principalmente el arroz, determinando que las concentraciones más altas de Paraquat (3.95 µg/L) encontradas en las aguas superficiales, ocurrieron durante la temporada seca (junio, julio, agosto) debido que estos son los meses con menos precipitaciones y tasas de evaporación más altas, cuando las malas hierbas crecen mejor y se necesitan herbicidas con más frecuencia [120].

En las veredas Puente Boyacá, Bojirque y Montoya del municipio de Ventaquemada (Boyacá), en Colombia, zonas dedicadas a labores agrícolas, dentro de las cuales se destacan los cultivos de papa y zanahoria; se determinó la presencia de Paraquat en diferentes fuentes hídricas aledañas a los cultivos, como quebradas y reservorios, principalmente, en los meses de junio y julio. Encontrando valores entre 11 y 1572 µg/L [96]

A continuación, en la Tabla 2 se presenta un breve resumen de la ocurrencia del Paraquat en diferentes partes del mundo.

**Tabla 2. Estudios sobre la Ocurrencia del Paraquat en fuentes hídricas a nivel mundial**

Nº	País	Fuente	Concentración (µg/L)	Referencia
1	Vietnam	Agua Superficial	4.70 a 134.08	[116]
2	Vietnam	Agua Superficial	8.1 a 86	[121]
3	Brasil	Agua Natural	LOD (76.4) LOQ (254.7)	[117]
4	España	Agua Superficial	0.2	[119]
5	Grecia	Agua de grifo	0.11 a 0.98	[56]

Nº	País	Fuente	Concentración (µg/L)	Referencia
		Agua embotellada	0.09 a 1.05	
6	España	Agua Potable	LOD (0.06) – LOQ (0.09)	[57]
7	Brasil	Agua Superficial	0.075 a 0.279	[118]
8	Tailandia	Agua subterránea natural	LOD (50)	[122]
		Agua del canal	LOD (50)	
9	Canadá	Agua de Grifo	3.70 – 3.77	[123]
		Agua de Lago	3.94 a 3.80	
		Agua de Río	3.79 a 3.85	
		Agua Subterránea	4.19 a 4.25	
		Agua de Pantano	3.86 a 3.80	
10	España	Agua Superficial	0.01 a 3.95	[120]
11	Corea	Agua Superficial	0.001 a 0.120	[58]
		Agua Potable	ND	
12	Canadá	Agua Potable	LOD (0.1)	[124]
13	China	Agua Superficial	1.49	[125]
14	China	Agua Superficial	LOD (0.12)	[126]
15	China	Agua Superficial	LOQ (0.5)	[127]
16	Colombia	Agua Superficial	11 a 1572	[96]
17	Costa Rica	Agua Superficial	300 a 500	[128]
18	India	Agua de Escorrentía	2.60	[129]

### 2.1.3. Ibuprofeno

El Ibuprofeno es un producto farmacéutico no esteroideo, ampliamente utilizado como antipirético, analgésico y antiinflamatorio (AINE). Es de venta libre lo cual hace que sea de fácil acceso; siendo de esta manera el tercero más popular en todo el mundo [130]. El consumo anual de Ibuprofeno en países seleccionados de la Unión Europea es de unas 300 T en Alemania, 162 T en el Reino Unido y 58 T en Polonia [131]. También uno de los medicamentos principales de la “Lista de medicamentos esenciales” desarrollada en 2010 por la OMS [132]. Varios estudios han determinado su presencia en diferentes fuentes hídricas, ya sea en el agua superficial, subterránea, efluentes y afluentes de las PTAR e incluso en el agua potable.

En las regiones del norte, centro y sur de Taiwán se recolectaron muestras de agua cruda y tratadas en cinco plantas de tratamiento durante los meses de febrero, junio y noviembre; para determinar la eficiencia de estas, uno de los contaminantes analizados que tuvo mayor concentración fue el Ibuprofeno (55,6 ng/L), esto debido a que el agua que utilizan en una de las plantas está contaminada con aguas residuales domésticas [59].

En la región central de Portugal se recolectaron muestras de agua superficial, agua residual y agua potable; para determinar la concentración de productos farmacéuticos en ellas. Las concentraciones de Ibuprofeno más altas se hallaron en el afluente ( $14124.8 \pm 8.52$  ng/L) y efluente ( $40.6 \pm 4.10$  ng/L) de la PTAR y en el agua de mar ( $517.4 \pm 8.23$  ng/L), determinando así que los productos AINE/analgésicos son el grupo terapéutico más frecuentemente detectado en todas las matrices ambientales acuosas [60].

Se estudió la presencia de 33 productos farmacéuticos en los ríos Anil y Bacanga en el noreste de Brasil, estas fuentes tienen una gran contribución en el suministro de agua potable a la población local, sin embargo, reciben diariamente toneladas de aguas residuales tratadas y sin tratar; se realizaron estudios tanto en la estación seca como lluviosa y se determinó que el Ibuprofeno es uno de los compuestos que se encuentra con mayor frecuencia y concentración ( $320 \pm 10$  ng/L) en los sitios cercanos a las PTAR, la contaminación también se extendió por los estuarios probablemente debido a características hidrodinámicas locales influenciadas por regímenes de lluvia altamente variables [133].

En la India se estudió la presencia de productos farmacéuticos en el agua superficial y subterránea (utilizada sin tratar como agua potable) a lo largo del Río Ganges, esta fuente hídrica recibe en su mayoría la descarga de aguas residuales sin tratar: de industrias, ciudades, y plantas químicas (producción de fertilizantes, pesticidas y productos farmacéuticos). El Ibuprofeno fue detectado en la ribera del río en uno de los sitios de muestreo, mientras que en el agua subterránea se encontró en mayor concentración, demostrando la presencia de CE en el agua son marcadores de la contaminación de aguas residuales [134].

En Medellín, Colombia, se estudió la presencia de productos farmacéuticos dentro de los que se encontraba el Ibuprofeno, en dos reservorios que son la fuente de abastecimiento de las dos PTAP de la ciudad, así mismo se tomaron muestras del afluente y efluente de dichas plantas; dando como resultado que el Ibuprofeno era uno de los compuestos que se encontraba con mayor frecuencia y concentración, principalmente durante los meses de noviembre a febrero; concluyendo de que a pesar de que áreas de estudio tenían baja población, pueden recibir el impacto de las aguas residuales, tanto de origen urbano como agrícola [135].

En Cali, Colombia, se realizaron muestreos al Río Cauca, a un tributario de este, a los efluentes de aguas residuales sin tratar, lixiviados de un antiguo botadero de la ciudad que se encuentra sellado y clausurado, y a varios puntos de agua potable tomados de la red de distribución. Dando como resultado que de todos los productos farmacéuticos estudiados el Ibuprofeno era uno de los que se encontraba con mayor frecuencia y concentración, sobre todo en las aguas residuales (2720 ng/L) [26].

A continuación, en la Tabla 3 se presenta un breve resumen de la ocurrencia del Ibuprofeno en diferentes partes del mundo.

**Tabla 3. Estudios sobre la Ocurrencia del Ibuprofeno en fuentes hídricas a nivel mundial**

Nº	País	Fuente	Concentración (µg/L)	Referencia
1	Taiwán	Agua Superficial	ND a 0.0556	[59]
		Agua Potable	ND a 0.0434	
2	Brasil	Agua Superficial	ND a $0.320 \pm 0.010$	[133]
3	Portugal	Agua Embotellada	<0.185	[60]
		Agua Potable	<0.185	
		Agua de Mar	$0.0406 \pm 0.0041$	
4	India	Agua Superficial	< 0.015 a 0.02285	[134]
		Agua Subterránea	< 0.015 a 0.0494 µg/L	
5	Corea	Agua Superficial	1.9646	[136]
6	Turquía	Agua Potable	Influente PTAP $0.155 \pm 0.11$	[61]

Nº	País	Fuente	Concentración (µg/L)	Referencia
			Efluente PTAP - ND	
		Agua Residual - Influyente	5.25 ± 0.07	
		Agua Residual - Efluente	ND a < 0.25	
7	Francia	Efluente de la PTAP	ND a 0.008	[137]
		Afluente de la PTAP	ND a 0.001	
8	Estados Unidos	Agua Superficial	0.0 a 0.1329 ± 0.1057	[62]
		Agua Potable	0.0 a 0.0102 ± 0.0	
9	Canadá	Agua Superficial	0.079	[138]
		Agua Potable	0.025	
10	España	Agua Superficial	ND a 16.482	[139]
		Agua Potable	ND a 0.094	
		Agua Residual Influyente	4.9733	
		Agua Residual Efluente	ND	
11	Reino Unido	Agua Superficial	0.03 a 0.45	[140]
12	Sudáfrica	Estuario	0.17	[141]
13	China	Agua Superficial	ND	[142]
14	China	Agua Superficial	ND a 0.3245	[143]
15	Brasil	Reservorio	ND a 0.13	[144]
16	Uganda	Agua Superficial	0.021 a 0.78	[145]
17	Estados Unidos	Agua Superficial	ND a 0.0728	[146]
		Agua Potable	La concentración es prácticamente la misma que sin tratar	
18	China	Agua Superficial	0.0291	[147]
19	España	Agua Superficial	ND	[148]
		Agua Residual sin tratar	10.449 ± 0.41	
		Agua Residual Tratada	0.436 ± 0.018	
20	Colombia	Agua Superficial	0.894	[26]
		Agua Potable	0.0235	
		Agua Residual	2.720	
21	Colombia	Reservorio Agua Potable	0.062	[135]
		Afluente planta de tratamiento de agua potable	0.022	
		Efluente planta de tratamiento de agua potable	0.024	
22	Colombia	Agua Potable	0.12	[27]
		Agua Superficial	0.031	
23	Argentina	Agua Superficial	9.660	[10]
24	Chile	Agua Superficial	0.789	[11]
25	México	Agua Superficial	0.015 a 0.045	[149]

## **2.2.Remoción de CEs seleccionados utilizando Tecnología de Membranas**

### **2.2.1. Glifosato**

Para cuantificar la remoción del Glifosato en muestras de agua del Río Ohio, a través de membranas de ultrafiltración (UF) que tenían un peso molecular nominal límite (MWCO) de 500, 1000 y 100000 Da, se utilizó un banco a escala, que determinó que el Glifosato no se eliminó del agua con membranas de 100000 Da incluso cuando la turbidez era inferior a 0.2 NTU. Las membranas de 1000 Da rechazaron aproximadamente el 50% y las membranas de 500 Da casi en su totalidad [150].

Se realizó un estudio para el tratamiento de aguas sintéticas y naturales contaminadas con formulaciones comerciales de Glifosato, utilizando una planta piloto de nanofiltración (NF), se analizó la influencia de la concentración, presión, pH y el efecto de la fuerza iónica sobre el rechazo; demostrando que se podía eliminar más del 85% en concentraciones iniciales de hasta 250 mg/L del herbicida y esta aumentaba a medida que aumentaba el pH [151].

En un experimento realizado en China para el tratamiento de agua potable durante fenómenos naturales repentinos, se usó agua cruda microcontaminada simulada como agua de prueba, empleando la UF como pretratamiento y ósmosis inversa (RO) como proceso principal para la prueba, obteniendo remociones de Glifosato entre el 99.39% y 99.95% [63].

Se evaluó la robustez de una planta de tratamiento de agua potable equipada con RO y posteriormente con filtración de carbón activado para la eliminación de 47 microcontaminantes orgánicos, encontrándose el Glifosato entre los que tenían una menor eficacia de remoción (90%) debido a que es una molécula muy polar que tiene varios grupos funcionales polares [152].

En una planta a escala de laboratorio se llevó a cabo una investigación para determinar la eficiencia de la remoción del Glifosato y AMPA, utilizando dos membranas NF de poliamida de película fina (NFX y NFW), se preparó una solución en agua destilada para alcanzar una concentración de 50 µg/L de los compuestos, con diferentes concentraciones de materia orgánica. El porcentaje de rechazo más alto de Glifosato es 96,8% (NFX) y 88,2% (NFW), las dos membranas probadas mostraron un mejor rechazo del Glifosato que el AMPA. Esto puede deberse a que el Glifosato tiene un peso molecular más alto que el AMPA. Además, se demostró que las membranas que tienen menor peso molecular tienen un menor porcentaje de eliminación [153].

En un grupo de siete herbicidas en el que estaba incluido el Glifosato y el AMPA, se hicieron pruebas a escala de laboratorio para determinar la remoción de los compuestos utilizando membranas de NF con agua destilada enriquecida con 2 µg/L de AMPA y Glifosato y 500 mg/L de CaCl<sub>2</sub> (pH 7, temperatura: 25°C), obteniendo valores mayores al 95% [154].

Se determinó el porcentaje de rechazo y el flux (flujo de permeado) del Glifosato en un banco a escala con NF con diferentes rangos de pH. Para un rango de 3 a 5, el rechazo disminuyó a medida que aumentó el pH, el punto isoeléctrico de la membrana DK estaba en el rango de pH de 4 a 5, por tal motivo el rechazo en este punto alcanzó su nivel mínimo. El peso molecular del Glifosato era menor que el de la membrana DK, por lo que el proceso de separación estaba dominado principalmente por efectos de cribado a diferentes niveles de

pH. El porcentaje de rechazo disminuyó con el aumento del pH y alcanzó un mínimo en el punto isoeléctrico de la membrana. Cuando el pH estaba entre 5 y 11 el proceso de separación fue dominado principalmente por efectos electrolíticos a diferentes valores de pH, lo que resultó en un aumento del porcentaje de rechazo. Por otro lado, cuando el pH estaba en el rango de 2-5, la hidrólisis ácida dio como resultado una ruptura del enlace del polímero de poliamida en la membrana DK provocando un aumento en la superficie de la membrana hidrófila, lo que condujo a un aumento del flux [155].

### 2.2.2. Paraquat

Se estudio la remoción de herbicidas en el agua, utilizando Carbón Activado Granular y una membrana de UF, en una plata piloto de laboratorio obteniendo para el Paraquat una eficiencia de eliminación de aproximadamente 66% en equilibrio bajo las condiciones experimentales [156].

También se investigó la eficiencia de la UF como pretratamiento para la eliminación de Paraquat y Linurón del agua, dando como resultado que los porcentajes de retención de los compuestos eran altos para el carbón activado en polvo (PAC) debido a su alta área de superficie. Sin embargo, debido a la formación de torta sobre la superficie de la membrana, se observaron la disminución de los flujos de permeado y los largos tiempos de retrolavado para el PAC [157].

Se realizó la aplicación de membranas de RO y NF en la separación de nitrógeno amoniacal de aguas residuales de Paraquat. Los resultados mostraron que la tasa de rechazo del nitrógeno amoniacal fue del 37% y el 65%, la eficiencia de eliminación de la DQO fue del 72% y el 85% ya que las membranas de RO y NF se operaron en las mejores condiciones [158].

### 2.2.3. Ibuprofeno

Se investigó el rendimiento de una membrana de nanofiltración en un equipo de flujo cruzado para la eliminación de tres productos farmacéuticos, dentro de los que se encontraba el Ibuprofeno, esto debido a la amplia ocurrencia en fuentes hídricas y tratabilidad limitada en sistemas convencionales. La concentración de los compuestos en la PTAP se encontraba por debajo de los límites permitidos ( $<5$  ng/L), por lo que se le añadió al agua concentraciones de 0.025 mg/L, 0.05 mg/L y 0.1 mg/L. Determinando que, debido a las bajas solubilidades, altos valores de  $\log K_{ow}$ , bajos momentos dipolares y cargas negativas, se obtuvieron mayores valores de rechazo para el Ibuprofeno [159].

Se seleccionó una membrana de NF de poliamida para investigar la eficiencia en la eliminación de 14 productos farmacéuticos que se detectan común y frecuentemente en el agua potable. La eliminación del Ibuprofeno fue de  $93,3 \pm 0,3\%$  en agua ultrapura, determinando que su tasa de rechazo es alta a diferencia de otros medicamentos ya este se encuentra cargado negativamente, por lo tanto, la repulsión electrostática como la exclusión estérica son indispensables para eliminar fármacos cargados negativamente [160].

Se evaluó la eliminación de cinco fármacos antiinflamatorios no esteroideos (AINE), analgésicos y antipiréticos, en un banco a escala de laboratorio; por procesos de NF y RO. Se preparó una solución sintética de 10 mg/L para cada medicamento seleccionado en agua

ultrapura. Los parámetros de operación fueron el pH y la presión. Para los compuestos aniónicos como el Ibuprofeno, la exclusión eléctrica predominó a pH 5 y 7 (90% de rechazo) [161].

Se estudió la eficiencia en la eliminación de Ibuprofeno en una PTAR que incluye elementos secuenciales como: lodos activados, UF, columna de carbón activado y RO. La remoción completa (99,9%) se logró después de pasar por la membrana RO. El estudio también determinó que el Ibuprofeno al ser un compuesto ácido, era estable en las aguas residuales (durante 30 días). Por lo tanto, era necesario encontrar un método para eliminar este u otros productos farmacéuticos similares de las aguas residuales [64].

Un sistema piloto de un laboratorio en el que se integró UF, RO y electrooxidación; permitió determinar la remoción de CE's, incluido el Ibuprofeno; en el afluente y efluente de una PTAR, donde la mayoría se hallaban en grandes concentraciones. Se estableció que el tratamiento con UF solo eliminó una pequeña cantidad de los compuestos investigados y que la retención del Ibuprofeno fue del 7%. Sin embargo, se lograron excelentes porcentajes de eliminación mediante RO, rechazando más del 99% de los compuestos. El principal inconveniente de estas tecnologías es el ensuciamiento de la membrana, que puede prevenirse mediante el tratamiento previo del agua, como lo es la UF [162].

Se estudió la remoción de productos farmacéuticos en los efluentes sintéticos (concentración de 0.1 g/L) en sistema piloto de laboratorio, utilizando tratamiento de membranas, NF. Los compuestos se seleccionaron en base a sus características únicas, como el peso molecular, la hidrofiliidad/hidrofobicidad y las constantes de disociación. La interacción del Ibuprofeno con la membrana es de naturaleza hidrófoba. Los resultados describen que las interacciones fármaco-membrana dependen de la hidrofobicidad a pH 6-7. La membrana NF50, con un corte de peso molecular más bajo, mostró un 80.5% de eliminación de Ibuprofeno, mientras que la membrana NF10, con un corte de peso molecular más alto, proporcionó menos del 10% de retención del compuesto. A pH neutro se obtuvieron mejores resultados de remoción (80.5%) junto con DQO (81.2%) y TOC (77%) porque en ese estado el Ibuprofeno es hidrofóbico [163].

### **2.3.Efectos potenciales sobre la salud humana al estar en contacto con CE's**

Muchas investigaciones han estudiado los efectos potenciales en la salud de los seres humanos que podrían estar relacionados a la exposición con los CE's (Tabla 4); entre los que se tienen: anomalías reproductivas, efectos gastrointestinales, trastornos endocrinos, irregularidades del sistema inmunitario, problemas de desarrollo, enfermedades cardiovasculares, afecciones congénitas, sensibilidades químicas incluidas alergias, intolerancia alimentaria e impacto en la salud mental; así como la resistencia bacteriana.



**Tabla 4. Efectos potenciales debidos a la exposición de los seres humanos a los CEs**

<b>CEs</b>	<b>Efecto</b>	<b>Referencia</b>
Ibuprofeno	Deterioro del crecimiento en células de riñón embrionario humano	[49]
Sulfonamida	Resultados en patógenos resistentes a antibióticos	[164]-[165]
Ranitidina	Precursor típico de nitrosaminas, cancerígeno	[166]
Penicilina, Sulfonamidas y Tetraciclinas	Causan resistencia en patógenos bacterianos; reducción de la diversidad de macroinvertebrados en ríos.	[167]-[168]
Acetaminofén	Puede causar afecciones hepáticas	[169]
Triclosán	Pueden provocar la resistencia microbiana, irritaciones dérmicas, alteraciones endocrinas, mayor incidencia de alergias, alteración del metabolismo de la hormona tiroidea y el desarrollo de tumores	[168], [170]-[173]
Parabenos	Carcinogenicidad, teratogenicidad y toxicología reproductiva	[174]-[176]
	Aparición de cáncer de mama debido a su actividad estrogénica	[177]
	Posible desarrollo de resistencia bacteriana	[172]
Bisfenol A (BPA)	Efectos hormonales que aumentan el riesgo de cáncer de seno en humanos. Actúa como antiandrógeno que causa efectos secundarios feminizantes en los hombres, afectación del desarrollo fetal, reducción del conteo espermático, enfermedades cardiovasculares y diabetes.	[168], [178]-[185]
Estrona y 17-β estradiol (estrógenos esteroideos) y 17-α etinilestradiol (anticonceptivo sintético) - contenido en píldoras anticonceptivas	Bajo conteo de esperma en hombres adultos, aumentos en el cáncer y actividad disruptora endocrina fuerte	[186], [187]
Bifenilos policlorados (PCB): utilizados en equipos eléctricos	Se informó que la exposición causa retraso en el desarrollo del cerebro y disminución del coeficiente intelectual en los niños	[188]
Dicloro-difenil-tricloroetano (DDT)	Daños en la función reproductiva en el hombre y cambios de comportamiento en humanos	[189]
Penconazol	Puede afectar la tiroides, próstata y tamaño de testículos	[190]
Maneb, Paraquat y la Rotenona	Trastornos neurodegenerativos en el cuerpo.	[191]
	Enfermedad de Parkinson	[50]
Glifosato	Correlaciones entre un mayor uso de Glifosato y una amplia variedad de enfermedades humanas, incluidas diversas formas de cáncer, daño renal y afecciones mentales como TDAH, autismo, Alzheimer y enfermedad de Parkinson y daño leucocitario a concentraciones moderadas a altas (85 a 1690 mg/L)	[65]-[69]
	Los problemas reproductivos son una consecuencia potencial de la exposición a largo plazo del Glifosato en el agua potable cuando está por encima del límite de concentración máximo permitido de 0.7 mg/L.	[71]
	Se ha demostrado empíricamente que los desequilibrios inducidos por el Glifosato en las bacterias intestinales pueden estar relacionados con el desarrollo de muchas enfermedades	[192]-[194]

CEs	Efecto	Referencia
	crónicas diferentes, que incluyen: enfermedad celiaca, enfermedad cardíaca.	
Edulcorantes artificiales no nutritivos	Desacelerar la descomposición del azúcar en el cuerpo humano, disrupción endocrina y alteración de la tiroides.	[195]– [197]
Benzofenona-3	Alteración endocrina, actividad procancerígena, mutagénica en organismos acuáticos, favorece la producción de estrógeno y afecta la secreción de testosterona	[198]

### 3. MARCO TEÓRICO

Algunos conceptos importantes para tener en cuenta en el desarrollo del proyecto son los siguientes:

#### 3.1. Contaminantes Emergentes (CEs)

A continuación, se presentan algunas definiciones de CEs en diferentes regiones/sectores:

Según la EU NORMAN Network, “los CEs son sustancias que se han detectado en el medio ambiente, pero que actualmente no están incluidos en los programas de seguimiento de rutina a nivel de la UE y cuyo destino, comportamiento y efectos (eco) toxicológicos no se comprenden bien” [199].

Para la UNESCO, “los contaminantes emergentes pueden entenderse en un sentido amplio como cualquier sustancia química sintética o de origen natural o cualquier microorganismo que no se controle o regule comúnmente en el medio ambiente con efectos adversos para la salud humana y ecológica potencialmente conocidos o sospechados. Estos contaminantes incluyen principalmente productos químicos que se encuentran en productos farmacéuticos, productos para el cuidado personal, pesticidas, productos industriales y domésticos, metales, tensioactivos, aditivos industriales y disolventes. Muchos de ellos se utilizan y liberan continuamente al medio ambiente, incluso en cantidades muy pequeñas, y algunos pueden causar toxicidad crónica, alteraciones endocrinas en los seres humanos y la fauna acuática y el desarrollo de resistencia a patógenos bacterianos” [200].

La US Geological Survey (USGS), define los CEs como “una sustancia química o material que tiene vías para ingresar al medio ambiente y presenta riesgos potenciales inaceptables para la salud humana o el medio ambiente, y no tiene estándares regulatorios de salud humana revisados por pares o los estándares regulatorios están evolucionando debido a la ciencia, las capacidades de detección o nuevas vías” [201].

Para la EPA, “El término "contaminante de preocupación emergente" se está utilizando dentro de la Oficina del Agua para reemplazar "contaminante emergente", un término que la EPA y otros han utilizado vagamente desde mediados de la década de 1990 para identificar

productos químicos y otras sustancias que no tienen un estándar regulatorio. Se han "descubierto" recientemente en corrientes naturales (a menudo debido a niveles mejorados de detección de la química analítica) y pueden causar efectos nocivos en la vida acuática en concentraciones ambientalmente relevantes. Son contaminantes que no se incluyen actualmente en los programas de monitoreo de rutina y pueden ser candidatos para una futura regulación dependiendo de su (eco) toxicidad, posibles efectos en la salud, percepción pública y frecuencia de aparición en los medios ambientales. Las CE no son necesariamente sustancias químicas nuevas. Incluyen contaminantes que a menudo han estado presentes en el medio ambiente, pero cuya presencia e importancia solo ahora se están evaluando”[4].

### **3.1.1. Contaminantes orgánicos persistentes (POPs)**

Son sustancias químicas que comparten la combinación de persistencia y bioacumulación. Permanecen en el medio ambiente durante períodos prolongados, y tardan décadas o incluso siglos en degradarse [202]. Por ejemplo, los éteres de difenilo polibromados (PBDE; utilizados en retardantes de llama, espumas de muebles, plásticos, etc.) y otros contaminantes orgánicos globales como los ácidos orgánicos perfluorados [4].

### **3.1.2. Productos farmacéuticos (PhAC)**

Son un conjunto de contaminantes ecológicos en desarrollo que se utilizan de manera amplia y progresiva como parte de la medicación humana y veterinaria. Incluyen compuestos de interés ambiental como antibióticos, drogas legales e ilícitas, analgésicos, esteroides, betabloqueantes, etc. [203]. Se estima que se utilizan aproximadamente 3000 sustancias diferentes como productos farmacéuticos; sin embargo, solo unos cuantos han sido investigados hasta ahora en el medio ambiente [204]. Se han detectado en aguas naturales (aguas superficiales y subterráneas), efluentes tratados, sedimentos y lodos de las PTAR e incluso en aguas destinadas al consumo humano [205].

### **3.1.3. Productos para el cuidado personal (PCP)**

Estos productos incluyen entre otros: fragancias (Almizcles policíclicos), filtros solares (Benzofenona-3, Octinoxate, Avobenzon, Octisalate, Octocrylene y Homosalate), productos cosméticos, desinfectantes (Triclosán), repelentes de insectos (DEET), conservantes (Parabenos) y filtros UV (metilbenciliden alcanfor) [206]. A diferencia de los PhAC destinados al uso interno, los PCP son productos para uso externo en el cuerpo humano y, no están sujetos a alteraciones metabólicas; por lo tanto, grandes cantidades entran al medio ambiente sin modificaciones a través del uso regular [207]. Entre los productos PCP, se ha dedicado una atención especial a los filtros UV orgánicos, los parabenos, el Triclosán y el Triclocarban [206].

### **3.1.4. Disruptores endocrinos (EDC)**

Son un grupo de sustancias químicas, que incluyen estrógenos naturales (17 $\beta$ -estradiol, estrona), andrógenos naturales (testosterona), fitosteroides (17 $\beta$ -sitosterol), isoflavenoides (daidzeína), estrógenos sintéticos (17 $\alpha$ -etinilestradiol), pesticidas, ftalatos, tensioactivos de

alquilfenol etoxilato, dioxinas, bifenilos policlorados coplanarios (PCB), parabenos (derivados de hidroxibenzoato), plastificantes como el bisfenol A y organoestaños [72].

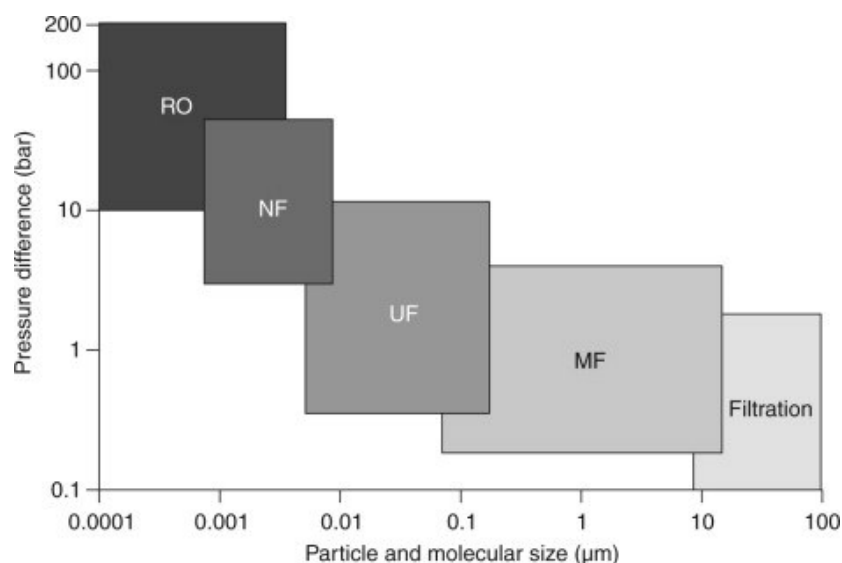
### **3.1.5. Nanomateriales**

Son diversas clases de sustancias a pequeña escala que tienen componentes estructurales de menos de 1 micrómetro (1000 nanómetros (nm)) en al menos una dimensión. Debido a sus propiedades únicas, los nanomateriales se utilizan cada vez más en una amplia gama de aplicaciones científicas, ambientales, industriales y medicinales. Se clasifican en tres tipos: natural, incidental y de ingeniería. Las de ingeniería, se están utilizando en aplicaciones, tales como: la remediación ambiental, sensores de contaminación, energía fotovoltaica, imágenes médicas y administración de medicamentos. Pueden liberarse a través de fuentes puntuales y difusas, o introducirse directamente en el medio ambiente cuando se utiliza con fines de remediación [208].

### **3.2. Tecnología de Membranas**

Se basan en el uso de presión hidrostática para eliminar sólidos suspendidos y solutos de alto peso molecular y permitir el paso de agua y solutos de bajo peso [31], se emplean membranas con distintos tamaños de poro (Microfiltración (MF), 1-0.1  $\mu\text{m}$ ; Ultrafiltración (UF), 0.1-0.01  $\mu\text{m}$ ; Nanofiltración (NF), 0.01-0.001  $\mu\text{m}$ ), así como de membranas selectivas semipermeables (ósmosis inversa, tamaño de poro  $< 0.001 \mu\text{m}$  y ósmosis directa) [83]. Su uso ha aumentado considerablemente, una de las grandes ventajas que presentan estos sistemas de filtración es que son capaces de retener un gran número de sustancias contaminantes en el agua, entre ellos los CE's [83]; sin embargo, no permiten la degradación de estas, por lo que dichos contaminantes se concentran en forma de residuos sólidos, requiriendo de un tratamiento adicional posterior, y, por tanto, encareciendo los costos del proceso [209]. Los tratamientos con membranas son muy prometedores, especialmente con nuevas investigaciones en el desarrollo de membranas antiincrustantes y autocurativas [204]. Las propiedades de los materiales de membrana y los contaminantes, como el tamaño de los poros, la hidrofobia, los grupos funcionales, pKa, además de la calidad del agua tratada, son algunos de los factores complejos que influyen en la eliminación [31].

A continuación, se puede observar la capacidad de separación de las operaciones de los diferentes tipos de membranas impulsadas por presión en la Figura 1.



*Figura 1. Capacidad de separación de las operaciones de membrana impulsadas por presión (Fuente: A. Cassano & A. Basile [210])*

### 3.2.1. Microfiltración (MF)

Es un proceso de separación impulsado por presión, que se usa ampliamente para concentrar, purificar o separar macromoléculas, coloides y partículas suspendidas de la solución. Las membranas MF suelen tener tamaños de poro nominales del orden de 0.1 a 1.0  $\mu\text{m}$ . El procesamiento de MF se usa ampliamente en la industria alimentaria para aplicaciones como la clarificación de vino, jugo y cerveza, para el tratamiento de aguas residuales y la separación del plasma de la sangre para usos terapéuticos y comerciales [211]. La amplia gama de tamaños de poros indica que las membranas MF se pueden utilizar para la separación de virus, bacterias, aerosoles e innumerables macromoléculas de los fluidos. Después de las membranas de hemodiálisis, el mercado de membranas MF es el segundo más grande del mundo, eclipsando a todos los demás mercados de membranas [212]. La presión de operación es la más baja, el flujo es el más alto y el costo también es el más bajo en MF en comparación con las filtraciones de membrana de otros regímenes superiores. El grado de purificación esperado en MF es obviamente menor que en otros procesos de membrana [212].

### 3.2.2. Ultrafiltración (UF)

Es una técnica de separación de membranas, capaz de eliminar los materiales de partículas en soluciones. Este proceso de separación se suele utilizar en la industria y en la investigación para purificar y concentrar soluciones macromoleculares ( $10^3$ – $10^6$  Da), especialmente soluciones proteicas [213]. La UF se encuentra entre la NF y MF con un rango de tamaño de poro de 0.001 a 0.05  $\mu\text{m}$ . Dado que la presión osmótica de los microsolutos es baja o insignificante y el tamaño de los poros es mayor que el de las membranas de RO y NF, la presión de operación de UF es baja y está en el rango de 2 a 5 bar [214]. Durante la última década, esta tecnología ha experimentado un rápido desarrollo que ha abarcado una amplia

gama de aplicaciones en varios campos. Algunas de las aplicaciones más prometedoras van desde la producción de agua potable, el tratamiento de aguas residuales, la concentración de jugos, la producción de lácteos y la recuperación química [215]. La separación de la membrana de UF depende del tamaño de los poros de la membrana, las interacciones soluto-membrana, la forma y el tamaño de la macromolécula y la concentración de polarización. Para una máxima eficiencia de separación, debe haber una diferencia de 10 veces en los tamaños de las especies que se van a separar.

### **3.2.3. Osmosis Inversa (RO)**

Si se aplica presión a la solución más concentrada, el flujo osmótico natural se invierte y el agua fluye de la solución más concentrada a la menos concentrada. Este proceso se llama ósmosis inversa o, a veces, hiperfiltración [216]. Las características de la membrana y el tamaño de los poros son dos factores destacados que gobiernan el proceso de RO. Las membranas más utilizadas en la actualidad para llevar a cabo el proceso de RO están formadas por derivados de la Celulosa y la Poliamida con un punto de corte de peso molecular en el rango de 50-100 Da [217]. Según la EPA, RO es la tecnología más adecuada para la eliminación de contaminantes inorgánicos como radionucleidos (emisores alfa y beta) y metales pesados (arsénico, antimonio, etc.) [218].

### **3.2.4. Osmosis Directa (FO)**

La FO ocurre cuando el gradiente de presión osmótica entre las soluciones de alimentación y extracción es positivo ( $\Delta\pi > 0$ ), y las soluciones están a la misma presión hidrostática [219]. Es una tecnología eficaz que no necesita alta presión hidráulica en comparación con el proceso de RO. Esto conduce a un consumo mínimo de energía y una baja propensión a ensuciamiento irreversible [220]. Además, se puede utilizar para separar diferentes contaminantes logrando una gran tasa de recuperación de agua [221]. Las membranas FO han demostrado su versatilidad en muchos campos de la ciencia y la tecnología. Especialmente en el campo del tratamiento de aguas residuales y la desalación de agua de mar; las membranas de FO juegan un papel vital como alternativa eficaz a los métodos convencionales como NF y RO [219].

### **3.2.5. Nanofiltración (NF)**

Es un proceso de membrana impulsado por presión que se utiliza para eliminar solutos con un peso molecular en el rango de 200 a 1000 Da, típicamente de corrientes acuosas [222]. La NF se realiza a temperaturas cercanas a la ambiente, lo que es una ventaja considerable en comparación con las técnicas convencionales de separación térmica como la destilación al vapor y la destilación al vacío, que generalmente requieren un aumento de temperatura y un alto consumo de energía, lo que puede ser inapropiado para productos sensibles al calor [223]. Esta tecnología que se encuentra entre la UF y la RO en términos de su capacidad para rechazar especies moleculares o iónicas. Las características específicas de las membranas de NF son principalmente la combinación de rechazos muy altos para iones multivalentes (>99%) con rechazos bajos a moderados para iones monovalentes (<

aproximadamente = 70%) y alto rechazo (>90%) de compuestos orgánicos con peso molecular por encima del peso molecular de la membrana [224].

### 3.2.6. Incrustaciones/Ensuciamiento de membrana

Las incrustaciones de la membrana pueden ser causadas por una serie de sustancias incrustantes, que se clasifican en cualquiera de los siguientes tipos: inorgánicos, orgánicos, coloidales y biológicos. El ensuciamiento ocurre principalmente en cualquiera de estos mecanismos de ensuciamiento: (1) taponamiento de poros, (2) estrechamiento de poros, y (3) formación de película o torta. El taponamiento de los poros se produce cuando las partículas de suciedad más grandes tapan los poros de la membrana. En el caso de partículas de incrustaciones más pequeñas o finas, estas pueden absorberse en la estructura porosa de la membrana y acumularse dentro de los poros, estrechando efectivamente el tamaño de estos. Finalmente, la formación de película o torta ocurre cuando las incrustaciones no se absorben en el poro, sino que se acumulan en la superficie de la membrana, bloqueando efectivamente el poro [225].

### 3.2.7. Flujo de Permeado (flux)

El flux de permeado describe la cantidad de permeado producido durante la separación de la membrana por unidad de tiempo y área de esta. Se mide en volumen por metro cuadrado por hora [226]. El flux de permeado se define por la siguiente ecuación:

$$P_v = \frac{Q_p}{S}$$

*Ecuación 1. Flux de Permeado*

Donde  $P_v$  es el flux;  $Q_p$  es el caudal de permeado; y  $S$  es el área de la membrana.

### 3.2.8. Porcentaje de Remoción

El porcentaje de rechazo se describe como el porcentaje de soluto retenido por la membrana [227]:

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100$$

*Ecuación 2. Porcentaje de Remoción*

Donde  $C_p$  es la concentración del permeado y  $C_f$  es la concentración del flujo de alimentación.

### 3.3. Metodología de Superficie de Respuesta

El objetivo de la RMS (Metodología de Superficie de Respuesta) es optimizar una o más variables de interés, lo cual se logra al determinar sus mejores condiciones de operabilidad. Cuando la región experimental está lejos de la región óptima de la superficie, una aproximación de primer orden deberá ser la adecuada (Ecuación 3) [228]:

$$y = \beta_o + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \varepsilon$$

*Ecuación 3. Diseño de Primer Orden*

En caso de detectar curvatura en el sistema se empleará un modelo de segundo orden, utilizando la siguiente ecuación [228]:

$$y = \beta_o + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i < j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \varepsilon$$

*Ecuación 4. Diseño de Segundo Orden*

Donde  $y$  es la respuesta predicha,  $\beta_o$  la intercepción,  $\beta_i$  el término lineal,  $\beta_{ii}$  el término al cuadrado,  $\beta_{ij}$  el término de interacción,  $x_i$  y  $x_j$  representan las variables independientes reales,  $\varepsilon$  representa el ruido o error.

El ajuste y análisis de RMS se facilita en gran medida con la elección apropiada del diseño experimental. El DCC (Diseño Central Compuesto) es uno de los diseños experimentales que se utilizan para ajustar modelos de segundo orden, refleja la opinión predominante de que el uso extensivo de gráficos de superficie de respuesta es ventajoso para encontrar un punto óptimo [229], además puede proporcionar un valor optimizado en un número menor de experimentos para un gran número de variables.

Un DCC consiste en [229]:

- Un diseño factorial completo  $2^k$ , donde el nivel de los factores está codificado a los valores usuales -1, +1 estándares. Esto es llamado la porción factorial del diseño.
- Un número  $n_c$  de puntos centrales ( $n_c \geq 1$ ).
- Dos puntos axiales en el eje de cada variable de diseño a una distancia de  $\alpha$  desde el centro de diseño. Esta porción es llamada la porción axial el diseño.

### 3.4. Evaluación de Riesgos

El proceso para la evaluación de riesgos generalmente comienza con la identificación de un peligro, que a menudo se saca a la luz mediante datos de estudios en animales de laboratorio, de otros procedimientos de laboratorio o, a veces, de informes de casos que involucran humanos. El siguiente paso es la determinación de las relaciones dosis-respuesta entre



cantidades específicas de una sustancia y las respuestas físicas asociadas, como el desarrollo de tumores, defectos de nacimiento o déficits neurológicos. Luego sigue la estimación y evaluación de la exposición y finalmente, el modelo de dosis-respuesta se aplica a los niveles de exposición esperados para producir una estimación cuantitativa del riesgo [230].

### 3.4.1. TDI (Ingesta Diaria Tolerable)

El TDI es una estimación de la cantidad de una sustancia en los alimentos y el agua de bebida, expresada en función del peso corporal (miligramos o microgramos por kilogramo de peso corporal), que se puede ingerir durante toda la vida sin riesgo apreciable para la salud y con un margen de seguridad [231].

$$TDI = \frac{NOAEL \text{ or } LOAEL \text{ or } BMDL}{UF \text{ and/or } CSAF}$$

*Ecuación 5. Ingesta Diaria Tolerable*

Donde:

NOAEL (Nivel sin efectos adversos observados): Se define como la dosis o concentración más alta de una sustancia química en un solo estudio, encontrada por experimento u observación, que no causa ningún efecto adverso detectable para la salud. Siempre que sea posible, el NOAEL se basa en estudios a largo plazo, preferiblemente de ingestión en el agua de bebida. Sin embargo, también se pueden utilizar NOAEL obtenidos de estudios a corto plazo y estudios que utilicen otras fuentes de exposición (por ejemplo, alimentos, aire) [231].

LOAEL (Nivel mínimo de efectos adversos observados): Es la dosis o concentración más baja observada de una sustancia a la que hay un efecto adverso detectable para la salud. Cuando se usa un LOAEL en lugar de un NOAEL, normalmente se aplica un factor de incertidumbre adicional (UF) [231].

BMDL: Es el límite de confianza inferior de la dosis que produce un pequeño aumento (por ejemplo, 5% o 10%) en el nivel de efectos adversos. El BMDL se obtiene sobre una base cuantitativa utilizando datos de la curva de dosis-respuesta completa para el efecto crítico en lugar de una sola dosis en el NOAEL o LOAEL y representa el poder estadístico y la calidad de los datos [232].

UF (Factor de incertidumbre): En relación con la exposición de la población general, el NOAEL o BMDL para el efecto crítico en animales de experimentación se divide normalmente por un factor de incertidumbre de 100 [231].

CSAF (Factor de ajuste químico específico): Este enfoque proporciona una desviación del uso de factores de incertidumbre predeterminados y se basa en el uso de datos toxicocinéticos y toxicodinámicos cuantitativos [231].

El valor de referencia (GV) se deriva del TDI de la siguiente manera [231]:

$$GV = \frac{TDI \times bw \times P}{C}$$

*Ecuación 6. Valor de Referencia*

Donde:

bw = peso corporal (La suposición predeterminada para el peso corporal es de 60 kg en adultos)

P = fracción de la TDI asignada al agua de bebida (10-20%, por lo general)

C = consumo diario de agua de bebida (La suposición predeterminada para el consumo de un adulto es de 2 litros de agua por día)

### 3.4.2. Cociente de Riesgo (HQ)

De acuerdo con la EPA, el cociente de peligro HQ (factor de riesgos aplicado a las sustancias no carcinógenos) relaciona la dosis de exposición (ED), con el valor de referencia (GV) [233].

$$HQ = \frac{ED}{GV}$$

*Ecuación 7. Cociente de Riesgo*

Las pautas para interpretar los cálculos de HQ son [234]:

$HQ \leq 0.1$ , No existe riesgo

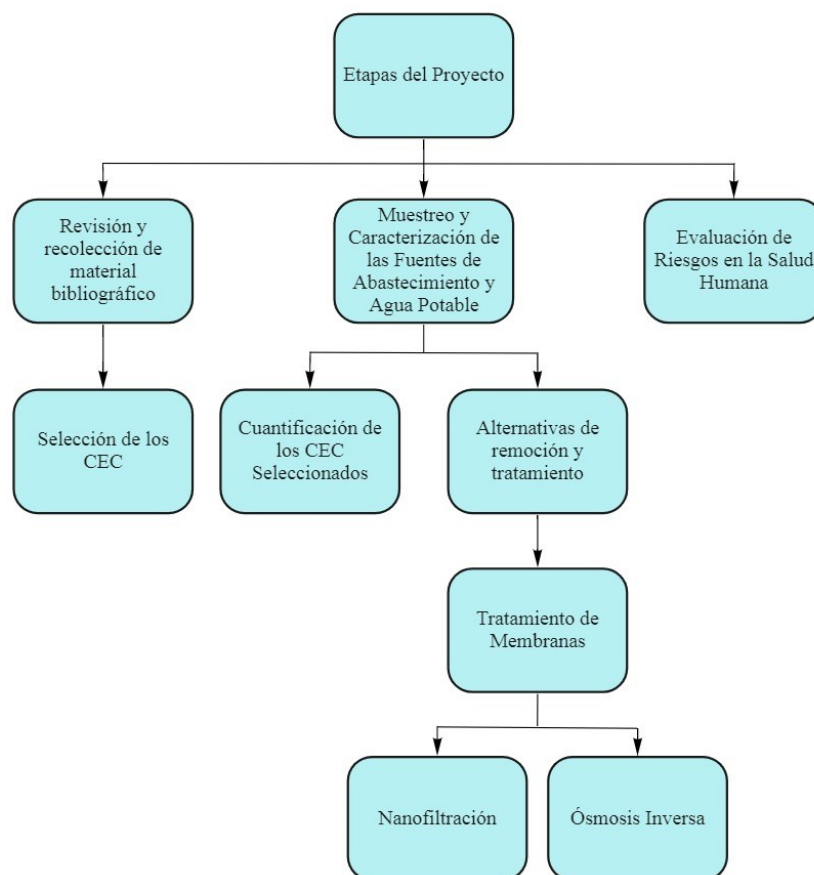
$HQ = 0.1 - 1.0$ , El riesgo es bajo

$HQ = 1.1 - 10$ , El riesgo es moderado

$HQ \geq 10$ , El riesgo es alto

#### 4. METODOLOGÍA

Para alcanzar el desarrollo de los objetivos señalados, se realizarán las siguientes etapas:



*Figura 2. Esquema general de la metodología*

**Etapa 1:** Estado del Arte y recolección de información: Se realizó una recopilación bibliográfica de los antecedentes, investigaciones y estudios previamente realizados sobre el tema de estudio, a nivel local e internacional; con relación a la ocurrencia, destino y toxicología de los CEs, los avances y análisis en la detección de estos y la evaluación de las tendencias tecnológicas actuales de tratamiento convencional y avanzado, utilizando las principales bases de información científica disponibles en la Universidad del Norte, tales como Science direct, Scopus, Proquest, entre otras. El análisis de esta información permitió seleccionar los CEs en los cuales se focalizó el estudio.

**Etapa 2:** Muestreo y Caracterización de las fuentes superficiales y agua potable: Se tomaron muestras de agua cruda de las fuentes superficiales, así como del agua potable o tratada, con la colaboración de Aguas Kpital Cúcuta S.A E.S.P, antes y después de todos los tratamientos regularmente aplicados en la planta y siguiendo los lineamientos establecidos en el “Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water” Ed. 23 [235], la EPA y otros estándares aplicables. Se analizó la concentración de los CEs de origen antrópico derivados

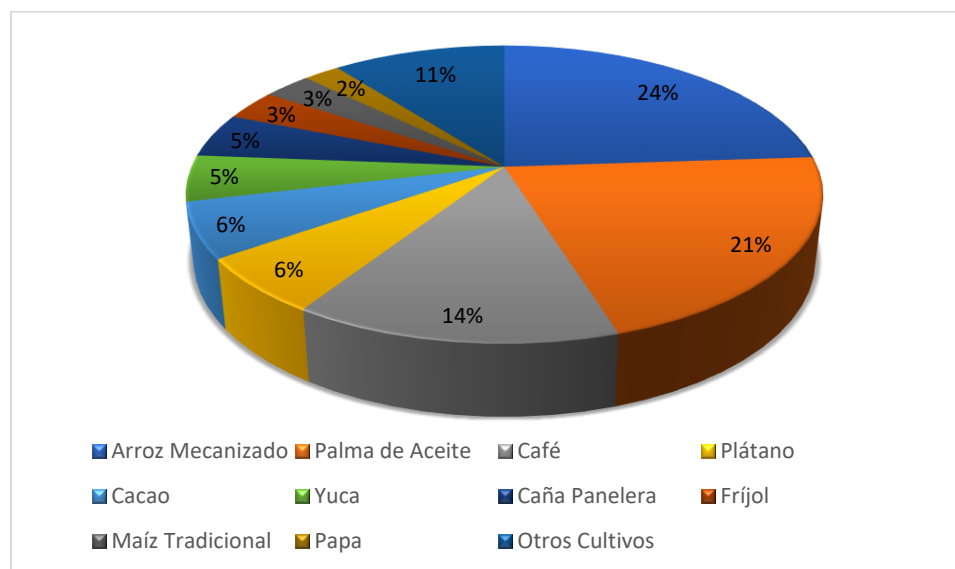
de productos de uso común, tales como fármacos y herbicidas; utilizando Cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) y espectrofotometría UV/VIS.

**Etapa 3:** Establecimiento de alternativas de remoción o tratamiento: Partiendo de la caracterización de los CE para el caso específico en estudio, se analizaron experiencias de tratamiento para condiciones similares científicamente documentadas a nivel mundial, en aquellas en las que se utilizó tecnología de membranas.

**Etapa 4:** Evaluación de Riesgos sobre la Salud Humana (ERSH). Se hizo considerando el posible efecto que surge por la co-exposición a los CE en la salud de un individuo. La evaluación del riesgo se llevó a cabo identificando el peligro con base a la información encontrada en la literatura de cada uno de los CE seleccionados, posteriormente se realizó la evaluación de la exposición con la máxima concentración hallada en el agua potable y la relación dosis-respuesta, finalmente, se categorizó el riesgo siguiendo las directrices de la EPA.

#### 4.1. Selección de los CE a evaluar en el proyecto

En el Área Metropolitana de Cúcuta predomina el cultivo de arroz (Figura 3), esto debido a las condiciones climáticas y geográficas de la región. Representando así un importante desarrollo económico para el Departamento. De acuerdo con el IV Censo Nacional Arrocero realizado en 2016, por el DANE (Departamento Administrativo Nacional de Estadística) y FEDEARROZ (Federación Nacional de Arroceros), en la zona de los Santanderes se realiza una siembra anual de 40568 Ha, de las cuales en Norte de Santander se registra el 85%.



**Figura 3. Participación Principales Cultivos (Fuente: Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural. Secretarías de Agricultura Departamentales. Alcaldías Municipales, año 2017.)**

En el año 2017 la ENAM (Encuesta Nacional de Arroz Mecanizado), informó que en el Departamento Norte de Santander se siembran anualmente 41074 Ha de arroz mecanizado, en 9 municipios (Cúcuta 70.10%, El Zulia 14.11%, Puerto Santander 6.02%, Tibú 3.51%, La

Esperanza 2.76%, San Cayetano 2.13%, Los Patios 0.76%, Villa de Rosario 0.51%, Santiago 0.10%), ocupando el Área Metropolitana de Cúcuta y sus municipios vecinos más del 97% de la siembra anual.

La producción de arroz en la región se realiza a través de sistemas de riego, esto debido a sus condiciones geográficas y la disponibilidad de recursos hídricos. Cuenta con un distrito de riego organizado, y con las condiciones naturales favorables que hacen que sea posible su producción durante todo el año, a diferencia de otras regiones que dependen de los periodos de lluvias [236]. En cuanto a la tecnología que se utiliza para su producción, es un cultivo que se realiza mediante la técnica del fangueo en sistemas de monocultivo, algunas veces acompañado con cultivos de pancoger. Se realizan dos siembras al año en algunas ocasiones alcanzando tres, el establecimiento del cultivo se realiza mediante la inundación del terreno a sembrar, una vez realizado esto se siembran las semillas al voleo, en su manejo se acostumbra aplicar por parte de los agricultores grandes volúmenes de agroquímicos sin ningún tipo de control técnico con el fin de controlar la alta incidencia de maleza, plagas y enfermedades que afectan el cultivo, además de presentarse un sobre laboreo generalizado de los suelos [237].

Dentro de los recursos hídricos disponibles se encuentran: el Río Pamplonita y Zulia, las principales fuentes de agua en el Área Metropolitana de Cúcuta. De acuerdo, con lo estipulado en el POMCA de cada una de las cuencas de los ríos, el recurso hídrico se utiliza principalmente para consumo de agua potable y para riego de cultivos, principalmente de arroz en las cuencas media y baja del Río Pamplonita y baja del Río Zulia.

El control de las malezas y plagas en el cultivo de arroz se lleva a cabo mediante la aplicación de grandes cantidades de herbicidas y pesticidas, los cuales contaminan directamente a los Ríos Pamplonita y Zulia ya sea por infiltración o por escorrentía debido a la cercanía que tienen estos con los cultivos y la tecnología que se utiliza para su producción. Según el POMCA de la cuenca del Río Zulia los impactos generados por contaminación en los cuerpos de agua debido a trazas de agroquímicos son severos, ya que estos entran en contacto directo con el agua alterando de manera importante sus características.

Además de la contaminación de los ríos por el uso de agroquímicos, la disminución de los caudales también se ve afectado por las grandes cantidades de agua que se captan para emplear en las actividades arroceras, demanda que es constante durante todo el año presentando picos en los meses de verano (enero - marzo, julio-septiembre) coincidiendo con las épocas de caudales mínimos [237].

De acuerdo con la problemática planteada, para la selección de los CEs a evaluar se tuvieron en cuenta los herbicidas más empleados en la producción del cultivo de arroz, para ello se tomaron los datos de los insumos agroquímicos que se comercializan en la zona de estudio del Departamento Norte de Santander, con el Boletín mensual de insumos y factores asociados en la producción agropecuaria del DANE para junio de 2019, además se realizó una consulta directamente con FEDEARROZ, mediante la cual dicho gremio suministró el listado de los agroquímicos más utilizados en la región. En la Tabla 5 se presentan los herbicidas, las diferentes marcas comerciales que los distribuyen y el momento en que se aplica al cultivo.

**Tabla 5. Herbicidas comercializados y usados en la región en el cultivo de arroz**

Principio Activo	Marca Comercial	Familia Química	Sistémico	Contacto	Preemergencia <sup>1</sup>	Postemergencia <sup>2</sup>
Propanil	Brioso 80 Wg	Amide	X	X		X
Paraquat	Calliquat	Bipyridylum		X		X
	Cerillo Sl					
	Cerrero 200 Sl					
	Gramoxone SL					
	Paraxone Evofarms 200 Sl					
Glifosato 480 g/L	Glifosato 480 Sl	Glycine	X			X
	Glifosol Sl					
	Panzer 480 Sl					
	Roundup 747 Sg					
Oxyfluorfen	Goal 480 Sc	Diphenylether	X	X	X	X
Picloram + 2,4-D	Potreron 101	Pyridine carboxylic acid	X			X

De acuerdo con la información recolectada los herbicidas que más se comercializan y se usan en la región son: Glifosato y Paraquat. Investigación que fue corroborada por la principal cooperativa agropecuaria de Norte de Santander (COAGRONORTE), la cual según cifras e información publicada en su página web (2021) tiene actualmente 504 asociados, 20000 hectáreas sembradas en cultivos de arroz, produce 81694 toneladas de arroz paddy al año y es el regulador de precios de arroz en el mercado regional. De igual manera, a nivel nacional el Glifosato es el herbicida más utilizado, en el 2019 se vendieron más de 35 millones de kilolitros de productos con este ingrediente activo en el país; seguido del Paraquat con casi 7 millones de kilolitros vendidos durante el mismo año [238]. En relación con lo anterior, el Glifosato y el Paraquat fueron los herbicidas seleccionados para determinar su ocurrencia en las fuentes superficiales y agua potable.

Para la determinación del tercer CE, se tuvo en cuenta que el Área Metropolitana de Cúcuta y sus municipios vecinos, no cuentan con suficientes PTAR, así que las aguas residuales (domesticas, industriales, agropecuarias y hospitalarias) son vertidas en su mayoría sin ningún tratamiento a dos cuerpos de agua receptores: El Río Pamplonita y el Río Zulía. Por tal motivo se determinó que el CE a estudiar fuera un compuesto de uso diario y masivo, siendo algunos medicamentos bien conocidos los que satisfacen tal condición. De esta forma, y debido a su uso extendido, antigüedad en el mercado y a que se trata de un medicamento con alta frecuencia de prescripción y uso libre, se seleccionó el Ibuprofeno, que es un analgésico y antiinflamatorio utilizado para calmar los estados febriles y de dolor. Siendo las marcas comerciales más frecuentemente disponibles en el mercado local: Ibuprofeno, Advil

<sup>1</sup> Preemergencia es aquella fase antes de la emergencia o germinación del cultivo

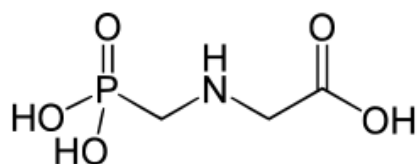
<sup>2</sup> Postemergencia es aquella fase después de la emergencia o germinación del cultivo

y Motrin; sin embargo, también se utiliza como compuesto activo no único de otros medicamentos como Ibuflash, Tiocolfen, Buscapina FEM, Duopas, Dovor, Paralgen, entre otros.

Por otro lado, de acuerdo con la literatura son varios los estudios que se han hecho en el país para determinar la presencia de Ibuprofeno en diferentes matrices de agua ([17], [135], [239]), siendo uno de los compuestos encontrados con mayor frecuencia, así sea a niveles de traza, lo cual puede repercutir en la salud de los seres humanos si los tratamientos que se utilizan para tratar el agua potable no son eficaces para eliminarlo.

A continuación, se presentan las propiedades y características de cada uno de los CE seleccionados.

### **Glifosato**



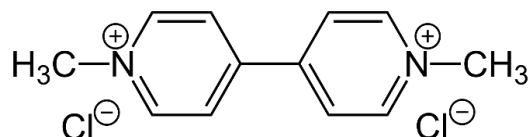
**Figura 4. Estructura del Glifosato**

**Tabla 6. Propiedades y características del Glifosato (PubChem, Ficha Técnica Glifosol)**

Tipo	Herbicida
Nombre Químico: (IUPAC)	N-(fosfonometil) glicina
Formulación:	Concentrado soluble
Fórmula Empírica:	$C_3H_8NO_5P$
Peso Molecular:	169.1 gr/mol
Grupo Químico:	Fosfonometilglicina
Estado Físico:	Líquido
Densidad de la formula	1.17 g/mL
Categoría Toxicológica	IV – Ligeramente Tóxico
CAS	38641-94-0
Color	Amarillo a Ámbar
Punto de ebullición	187°C
Punto de fusión	184 °C
Coeficiente de partición octanol / agua	N. A
Presión de vapor	$9 \times 10^{-3}$ MPa (25°C)
pH	4 - 6
Disociación constante (pKa)	2,34 (20°C) / ácido fosfato 5,73 (20°C) / amina secundaria 10,2 (25 ° C) / ácido carboxílico
Solubilidad en Agua	Totalmente Soluble
Información Toxicológica	Por Ingestión: DL50 (rata) = 4050 mg/kg

	<p>Por Inhalación: CL50 (rata) &gt; 1.3 mg/L</p> <p>Por Contacto Dérmico: LD50 (conejo) &gt; 5.000 mg/kg.</p> <p>Irritación: Causa irritación severa en los ojos. Es irritante para la piel.</p> <p>Sensibilización: No sensibilizante dérmico.</p> <p>No mutágeno, teratógeno ni carcinógeno.</p>
Información Ecológica	<p>Ingrediente activo:</p> <p>DL 50 codorniz americana (<i>Colinus virginianus</i>): mayor de 3851 mg/kg.</p> <p>CL50 codorniz americana (<i>Colinus virginianus</i>) (8 días): &gt; 4640 mg/kg dieta.</p> <p>CL50 pato silvestre (<i>Anas platyrhynchos</i>) (8 días): &gt;4640 mg/kg dieta</p> <p>LC50 (48 horas) <i>Daphnia magna</i>: 780 mg/L</p> <p>LC50 (96 horas) Trucha arco iris (<i>Onchorhynchus mykiss</i>): 86 mg/L</p> <p>LC50 (96 horas) Pez dorado de agallas azules (<i>Lepomis macrochirus</i>): 120 mg/L</p> <p>DL 50 oral: &gt;100 microgramos/abeja.</p> <p>DL 50 por contacto a 48 horas: &gt;100 microgramos/abeja.</p>
Información Reglamentaria	<p>Decreto 1843 de 1991, uso y manejo de plaguicidas</p> <p>Ley 430 de 1998, desechos peligrosos</p> <p>Decreto 321 de 1999, mediante el cual se adopta el Plan Nacional de Contingencia contra derrames de hidrocarburos, derivados y sustancias nocivas.</p> <p>Decreto 1609 de 2002, mediante el cual se reglamenta el manejo y transporte terrestre automotor de mercancías peligrosas por carretera.</p> <p>Resolución 03759 de 2003 – ICA</p> <p>Decreto 1180 de 2003 – Licencias ambientales</p> <p>NTC 1692. Transporte de Mercancías Peligrosas. Clasificación y Rotulado.</p> <p>NTC 4435. Transporte de Mercancías. Hojas de Seguridad para Materiales. Preparación.</p>

### ***Paraquat***



***Figura 5. Estructura del Paraquat***

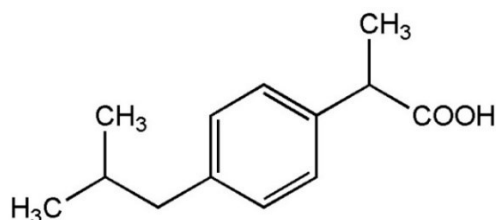
***Tabla 7. Propiedades y características del Paraquat (PubChem, Ficha Técnica Calliquat)***

Tipo	Herbicida
Nombre Químico: (IUPAC)	Dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinio
Formulación:	Concentrado soluble
Fórmula Empírica:	$C_{12}H_{14}N_2$
Peso Molecular:	257.2 gr/mol



Grupo Químico:	Bipiridilo
Estado Físico:	Líquido
Densidad de la fórmula	1.077 g/mL
Categoría Toxicológica	II – Moderadamente peligroso
CAS	4685-14-7
Color	Verde
Punto de ebullición	N.A
Punto de fusión	180°C
Coefficiente de partición octanol / agua	$1 \times 10^{-8}$ kPa (25°C)
Presión de vapor	N.A
pH	6.5 - 7.5
Disociación constante (pKa)	N.A
Solubilidad en Agua	Soluble en agua en todas proporciones
Información Toxicológica	<p>Producto:</p> <p>DL50 oral (rata): Hembras: 390 mg/kg, Machos: 810.9 mg/kg</p> <p>DL50 dérmica (ratas) Machos: 384.6 mg/kg; Hembras 194.9 mg/kg</p> <p>CL50 inhalatoria (rata) = 0.31 mg/ L de aire / hora.</p> <p>Moderado irritante dérmico reversible, severo irritante ocular y sensibilizante dérmico.</p> <p>A pesar de que es considerado como moderadamente peligroso y según la EPA como una posible molécula carcinogénica y mutagénica, investigaciones han reportado correlaciones con la enfermedad de Parkinson en humanos [240].</p>
Información Ecológica	<p>Toxicidad para los organismos acuáticos, aves y abejas – ingrediente activo:</p> <p>EC50 selenastrum capricornutum: 0.32 ppm.</p> <p>LC50 - 96h lepidopterus macrochirus 156 mg/L</p> <p>LC50 - 96 horas Salmo Gairdner: 36.68 ppm</p> <p>LC50 - 48 horas daphnia magna: 1.2 ppm</p> <p>LD 50 oral codorniz del norte: 176 mg / Kg. de peso.</p> <p>LD 50 oral pato silvestre: 200-600 mg / Kg. de peso.</p> <p>LC50 dietaria 8 días codorniz japonesa: 1000 ppm.</p> <p>LC50 dietaria 8 días pato silvestre: 4048 ppm.</p> <p>LD50 oral Apis melífera: 51 µg/abeja.</p> <p>LD50 contacto Apis melífera: &gt;144 µg/abeja</p>
Información Reglamentaria	<p>Decreto 1843 de 1991, uso y manejo de plaguicidas</p> <p>Ley 430 de 1998, desechos peligrosos</p> <p>Decreto 321 de 1999, mediante el cual se adopta el Plan Nacional de Contingencia contra derrames de hidrocarburos, derivados y sustancias nocivas.</p> <p>Decreto 1609 de 2002, mediante el cual se reglamenta el manejo y transporte terrestre automotor de mercancías peligrosas por carretera.</p> <p>Resolución 03759 de 2003 – ICA</p> <p>Decreto 1180 de 2003 – Licencias ambientales</p> <p>NTC 1692. Transporte de Mercancías Peligrosas. Clasificación y Rotulado.</p> <p>NTC 4435. Transporte de Mercancías. Hojas de Seguridad para Materiales. Preparación.</p>

## Ibuprofeno



**Figura 6. Estructura del Ibuprofeno**

**Tabla 8. Propiedades y características del Ibuprofeno (PubChem, ChemIDplus)**

Tipo	Farmacéutico
Nombre Químico: (IUPAC)	2-(4-Isobutylphenyl) propanoic acid
Formulación:	Polvo
Fórmula Empírica:	$C_{13}H_{18}O_2$
Peso Molecular:	206.28 g/mol
Estado Físico:	Sólido
Densidad	1.03 g/ml
CAS	15687-27-1
Color	Sólido cristalino estable incoloro
Punto de ebullición	157 ° C
Punto de fusión	75-77.5 ° C
Coefficiente de partición octanol/agua	3.97
Presión de vapor	$1.86 \cdot 10^{-4}$ mm Hg
pH	6.8 – 7.8
Disociación constante (pKa)	5.3
Solubilidad en Agua	21 mg/L (a 25 ° C)
Información Toxicológica	<p>Se sabe que el Ibuprofeno causa dermatitis alérgica. Se ha informado de irritación local después de la aplicación tópica de geles y cremas. No hay evidencia de que la aplicación tópica de Ibuprofeno pueda causar fototoxicidad o fotosensibilización. No hay datos disponibles sobre irritación ocular.</p> <p>Las dosis tóxicas causan depresión del sistema nervioso central. La muerte se debió a la perforación del intestino delgado.</p> <p>Ratones LD50 (oral): 1300 mg / kg de peso corporal</p> <p>Ratones LD50 (intraperitonealmente): 600 mg / kg pc</p> <p>Ratas DL50 (oral): &gt; 1200 mg / kg pc</p> <p>La dosis tóxica de Ibuprofeno varía. Sin embargo, existen algunas indicaciones para las dosis que son tóxicas. Se ha demostrado que 300-400 mg / kg para niños producen una intoxicación de moderada a grave). En adultos, 20-30 g han causado intoxicación grave, 9g han causado intoxicación moderada y 6 g han afectado a los riñones en pacientes con factores de riesgo (enfermedad renal y cardíaca, uso de inhibidores de la ECA o diuréticos e hipotensión). [241]</p>
Información Ecológica	<p>En términos de ecotoxicología, un estudio reciente sobre el pez carpa describió la profunda influencia del Ibuprofeno en los perfiles hematológicos, bioquímicos y enzimáticos, lo que sugiere la posible toxicidad de este medicamento en organismos acuáticos. El Ibuprofeno afecta varios puntos finales relacionados</p>

	con la reproducción de peces, incluida la inducción de vitelogenina en peces machos, menos descendencia por desove y más huevos por desove. Según lo sugerido por las observaciones de la modificación del equilibrio de la hormona sexual y la vitelogenina, el Ibuprofeno parece estar relacionado con la alteración endocrina este efecto ocurre a concentraciones (200 µg/L) [242]
Información Reglamentaria	N.A

## 4.2. Sitio de Estudio

La localización del sitio del estudio se llevó a cabo en las zonas donde se concentra la mayor cantidad de cultivos de arroz y donde predomina el vertimiento de aguas residuales sin tratar; siendo así que se tomaron tres puntos de muestreo en el Río Pamplonita y dos en el Río Zulia (Figura 7). Adicionalmente, se tomaron dos puntos en el agua potable que abastecen al Área Metropolitana de Cúcuta, correspondientes a la planta El Pórtico y El Carmen de Tonchala. Se resalta el hecho de que estos estudios fueron realizados durante el mes de septiembre, temporada en la cual se presentan las mayores temperaturas ( $\approx 28^\circ\text{C}$ ) en la región, de acuerdo con la información climatológica dada por el IDEAM. Además, de que en este periodo se presenta la transición a las lluvias y por lo tanto la siembra del arroz se encuentra en la fase de postmergencia, siendo necesaria la aplicación de herbicidas. A continuación, en la Tabla 9 y Tabla 10 se presenta un resumen de las características de cada uno de estos puntos.

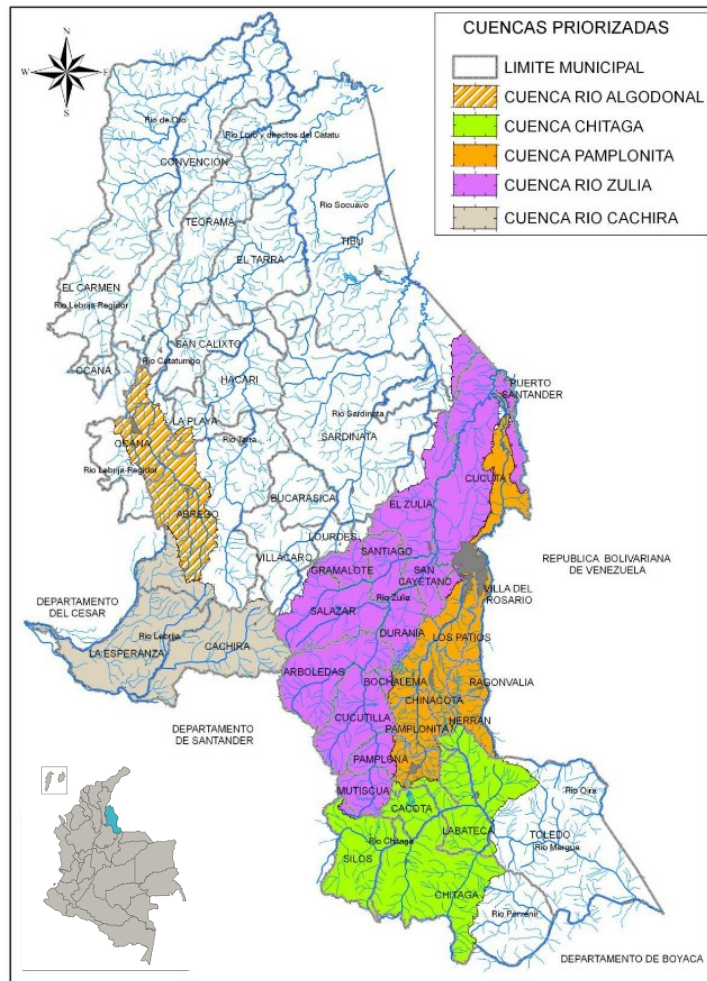
**Tabla 9. Sitios de Estudio del Río Pamplonita**

Río Pamplonita				
Punto	Ubicación	Georreferenciación		Observaciones
		Latitud	Longitud	
P0	La Garita	7°44'38.18"N	72°32'56.87"O	Ubicado en la zona media de la cuenca del Río Pamplonita, a una altura entre los 400 y 1000 msnm, se caracteriza por la presencia de cantos rodados, arenas, gravas y arcillas. De acuerdo con el POMCA el agua tiene presencia de algas con coloración verde, café y transparente y ocasionalmente presenta espumas. Aguas arriba se realiza extracción del río con maquinaria pesada. El lugar es empleado como sitio de recreación y contemplación del paisaje.
P1	Bocatoma – El Pórtico	7°46'41.98"N	72°31'34.97"O	Ubicado en la zona media de la cuenca del Río Pamplonita, a una altura entre los 400 y 1000 msnm, la ribera del río se compone de vegetación secundaria alta, matorrales y pastos enmalezados. De acuerdo con el POMCA el agua es de coloración verde y transparente con presencia de espumas y algas. El agua es captada por el acueducto de Cúcuta para consumo humano; predios cercanos captan agua para cultivos de arroz.
P2	Cultivos	7°47'41.84"N	72°31'32.42"O	Ubicado en la zona media de la cuenca del Río Pamplonita, a una altura entre los 400 y 1000 msnm, el agua es de coloración verde, café y

Río Pamplonita				
Punto	Ubicación	Georreferenciación		Observaciones
		Latitud	Longitud	
				transparente, en la ribera hay presencia de cultivos de arroz.
PAT	Agua Tratada	7°53'25.81"N	72°31'44.07"O	Ubicado en la Av. 12 Calle 11A del barrio Doña Nidia de la ciudad de Cúcuta, donde el agua potable que llega a la zona es del Río Pamplonita.

**Tabla 10. Sitios de Estudio del Río Zulia**

Río Zulia				
Punto	Ubicación	Georreferenciación		Observaciones
		Latitud	Longitud	
P0	Bocatoma	7°50'25.99"N	72°38'30.15"O	Ubicada en la zona baja de la cuenca del Río Zulia, a una altura entre los 100 y 400 msnm, en la Termoeléctrica Tasajero. El agua se caracteriza por tener coloración café y transparente, con presencia de espuma. Aguas arriba hay abundantes cultivos de arroz y vertimiento de aguas residuales.
P1	Puente Zulia	7°55'41.09"N	72°35'6.19"O	Ubicada en la zona baja de la cuenca del Río Zulia, a una altura entre los 100 y 400 msnm. El agua es de color grisáceo, café y transparente. Entre el punto de la bocatoma y el puente se evidencia la mayor cantidad de cultivos de arroz en la zona.
PAT	Agua Tratada	7°52'47.14"N	72°29'53.83"O	Ubicado en la Avenida 1 con calle 18 en la esquina del Barrio Blanco, zona donde el agua potable que llega es del Río Zulia. El 30% de la ciudad es abastecido con esta fuente hídrica.



(a)



(b)

**Figura 7. (a) Cuencas de Norte de Santander (Fuente: Sistema de Información – SIA – Subdirección de Planeación y Fronteras). (b) Sitios de Estudio (Fuente: Google Earth)**

### 4.3. Muestreo y Caracterización de los sitios de Estudio

Con el fin de conocer la calidad del agua y las concentraciones de los CE's seleccionados se realizó el muestreo y caracterización de los sitios de estudios elegidos, siguiendo los lineamientos establecidos en el "Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water Ed. 23". Esto se logró gracias al apoyo de la empresa Aguas Kpital Cúcuta S.A E.S.P. Para el análisis fisicoquímico y microbiológico se tomaron 2.5 L de agua, y 2.4 L para el análisis de los CE's seleccionados (1.0 L para el Paraquat, 1.0 L para el Glifosato, 0.40 L para el Ibuprofeno) en cada uno de los sitios de muestreo. Las muestras fueron almacenadas a una temperatura de 4°C y protegidas de la luz.

#### **Río Pamplonita – La Garita P0**

De acuerdo con los resultados presentados en la Tabla 11 y al compararlos con la Resolución 2115 de 2007, se puede observar que la turbiedad se encuentra  $\approx 12$  veces por encima de la normativa, así como el hierro total ( $\approx 3$ ), los fosfatos (1.04) y los coliformes totales y termotolerantes; indicando la presencia de contaminación, posiblemente debido a vertimientos de aguas residuales e industriales, a la extracción de materiales pétreos (carbón) y que el sitio es utilizado como balneario. Para determinar el estado de las corrientes superficiales se calculó el Índice de Calidad del Agua, de acuerdo con el IDEAM [243], teniendo en cuenta, el oxígeno disuelto, los sólidos suspendidos totales, el DQO, la conductividad y el pH, arrojando un valor de 0.86 categorizándola como aceptable.

**Tabla 11. Parámetros Fisicoquímicos y microbiológicos de la Garita (Agua Cruda) (Fuente: Aguas Kpital)**

<b>Parámetros Agua Cruda</b>			
<b>Parámetros Físicos</b>			
Parámetro	Resultados	Res. 2115/07	Unidades
Turbiedad	23	2	NTU
Conductividad	212	1000	$\mu\text{S}/\text{cm}$
Color Real	9	15	CU
Temperatura	26.3	-	°C
pH	8.76	6.5 – 9.0	-
Sólidos Suspendidos Totales <sup>1</sup>	27.5	150 [244]	mg/L
Sólidos Totales <sup>1</sup>	164	500	mg/L
Oxígeno Disuelto <sup>2</sup>	7.24	$\geq 4$ [245]	mg/L
DBO <sup>2</sup>	0.181	-	mg/L
DQO <sup>2</sup>	9.11	-	mg/L
<b>Parámetros Químicos</b>			
Alcalinidad Total	86	200	mg CaCO <sub>3</sub> /L
Dureza Total	106	300	mg CaCO <sub>3</sub> /L
Calcio	34	60	mg Ca/L
Magnesio	5	36	mg Mg/L
Cloruros	<3.5 LQ	250	mg Cl <sup>-</sup> /L
Hierro Total	0.94	0.3	mg Fe/L
Fosfatos	0.52	0.5	mg PO <sub>4</sub> /L
Sulfatos	16	250	mg SO <sub>4</sub> /L
Aluminio	0.07	0.2	mg Al/L
Nitritos	0.06	0.1	mg NO <sub>2</sub> /L
Nitratos	7	10	mg NO <sub>3</sub> /L

Parámetros Agua Cruda			
Análisis Microbiológicos			
Coliformes Totales	22000	0	NMP/100mL
Coliformes Termotolerantes	22000	0	NMP/100mL

El resultado <1 corresponde al valor de cero. El resultado <LQ corresponde a un valor inferior al límite de cuantificación leído por el laboratorio

<sup>1</sup>Realizados en la Universidad del Norte – Laboratorio de Hidráulica e Ingeniería Ambiental

<sup>2</sup>Tomado de Categorización del Río Pamplonita [246]

### **Río Pamplonita – Bocatoma – El Pórtico**

En la Tabla 12 se puede observar que la turbiedad se encuentra  $\approx 38$  veces por encima de la normativa nacional, así como el hierro total ( $\approx 15$ ), los fosfatos (1.48) y los coliformes totales y termotolerantes; indicando alta contaminación posiblemente por vertimientos de aguas residuales provenientes del corregimiento de los Vados que pertenece al Municipio de Los Patios. Sin embargo, en esta zona la presencia de hierro es relativamente alta, esto puede ser debido a que muy cerca del río se encuentran los cultivos de arroz y se estén empleando fertilizantes químicos que lo contengan. Según FEDEARROZ, este mineral es un micronutriente necesario durante la fase de crecimiento de las plantas, interviene en la síntesis de proteínas del cloroplasto, y a la vez juega un papel importante en la síntesis de clorofila y de los citocromos [247]. Por su parte, el lecho del río está compuesto de cantos rodados, gravas, arenas y limos, que generan turbidez en el agua por la presencia de material de arrastre. El Índice de Calidad del Agua en corrientes superficiales arrojó un valor de 0.707 categorizando la fuente como regular.

**Tabla 12. Parámetros Físicoquímicos y microbiológicos de la Bocatoma – El Pórtico (Agua Cruda) (Fuente: Aguas Kpital)**

Parámetros Agua Cruda			
Parámetros Físicos			
Parámetro	Resultados	Res. 2115/07	Unidades
Turbiedad	77	2	NTU
Conductividad	242.0	1000	$\mu\text{s}/\text{cm}$
Color Real	12	15	CU
Temperatura	23.4	-	$^{\circ}\text{C}$
pH	8.0	6.5 – 9.0	-
Sólidos Suspendidos Totales <sup>1</sup>	80	150 [244]	mg/L
Sólidos Totales <sup>1</sup>	214	500	mg/L
Oxígeno Disuelto <sup>2</sup>	6	$\geq 4$ [245]	mg/L
DBO <sup>2</sup>	0.934	-	mg/L
DQO <sup>2</sup>	6.29	-	mg/L
Parámetros Químicos			
Alcalinidad Total	92	200	mg $\text{CaCO}_3/\text{L}$
Dureza Total	102	300	mg $\text{CaCO}_3/\text{L}$
Calcio	35	60	mg $\text{Ca}/\text{L}$
Magnesio	3	36	mg $\text{Mg}/\text{L}$
Cloruros	4.5	250	mg $\text{Cl}^-/\text{L}$
Hierro Total	4.49	0.3	mg $\text{Fe}/\text{L}$
Fosfatos	0.74	0.5	mg $\text{PO}_4/\text{L}$
Sulfatos	22	250	mg $\text{SO}_4/\text{L}$
Aluminio	0.11	0.2	mg $\text{Al}/\text{L}$
Nitritos	0.13	0.1	mg $\text{NO}_2/\text{L}$

Parámetros Agua Cruda			
Nitratos	5.0	10	mg NO <sub>3</sub> / L
Análisis Microbiológicos			
Coliformes Totales	24000	0	NMP/100mL
Coliformes Termotolerantes	24000	0	NMP/100mL

El resultado <1 corresponde al valor de cero. El resultado <LQ corresponde a un valor inferior al límite de cuantificación leído por el laboratorio

<sup>1</sup>Realizados en la Universidad del Norte – Laboratorio de Hidráulica e Ingeniería Ambiental

<sup>2</sup>Tomado de Categorización del Río Pamplonita [246]

### Río Pamplonita – Cultivos

En la Tabla 13 se puede observar que la turbiedad se encuentra 36 veces por encima de la normativa nacional, así como el hierro total ( $\approx 15$ ), los fosfatos (1.22) y los coliformes totales y termotolerantes; debido posiblemente a los vertimientos de aguas residuales y el uso de fertilizantes que contienen hierro. El Índice de Calidad del Agua en corrientes superficiales arrojó un valor de 0.708 categorizando la fuente como regular.

**Tabla 13. Parámetros Fisicoquímicos y microbiológicos de Cultivos (Agua Cruda) (Fuente: Aguas Kpital)**

Parámetros Agua Cruda			
Parámetros Físicos			
Parámetro	Resultados	Res. 2115/07	Unidades
Turbiedad	72.0	2	NTU
Conductividad	251.0	1000	$\mu\text{S}/\text{cm}$
Color Real	10	15	CU
Temperatura	23.8	-	°C
pH	7.8	6.5 – 9.0	-
Sólidos Suspendidos Totales <sup>1</sup>	65.33	150 [244]	mg/L
Sólidos Totales <sup>1</sup>	172	500	mg/L
Oxígeno Disuelto <sup>2</sup>	6	$\geq 4$ [245]	mg/L
DBO <sup>2</sup>	0.934	-	mg/L
DQO <sup>2</sup>	6.29	-	mg/L
Parámetros Químicos			
Alcalinidad Total	95.0	200	mg CaCO <sub>3</sub> /L
Dureza Total	122.0	300	mg CaCO <sub>3</sub> /L
Calcio	40.0	60	mg Ca/L
Magnesio	5	36	mg Mg/L
Cloruros	4.5	250	mg Cl <sup>-</sup> /L
Hierro Total	4.31	0.3	mg Fe/L
Fosfatos	0.61	0.5	mg PO <sub>4</sub> / L
Sulfatos	23	250	mg SO <sub>4</sub> / L
Aluminio	<0.05 LQ	0.2	mg Al/L
Nitritos	0.08	0.1	mg NO <sub>2</sub> / L
Nitratos	4	10	mg NO <sub>3</sub> / L
Análisis Microbiológicos			
Coliformes Totales	54000	0	NMP/100mL
Coliformes Termotolerantes	54000	0	NMP/100mL

El resultado <1 corresponde al valor de cero. El resultado <LQ corresponde a un valor inferior al límite de cuantificación leído por el laboratorio

<sup>1</sup>Realizados en la Universidad del Norte – Laboratorio de Hidráulica e Ingeniería Ambiental

<sup>2</sup>Tomado de Categorización del Río Pamplonita [246]



### **Río Pamplonita – PAT**

En la Tabla 14 se puede observar que el agua potable cumple con los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos establecidos en la Resolución 2115 de 2007. Así mismo, se calculó el IRCA para determinar el nivel de riesgo de la calidad del agua para consumo humano categorizándola sin nivel de riesgo.

**Tabla 14. Parámetros Fisicoquímicos y microbiológicos de PAT – Río Pamplonita (Agua Potable) (Fuente Aguas Kpital)**

<b>Parámetros Agua Potable</b>			
<b>Parámetros Físicos</b>			
Parámetro	Resultados	Res. 2115/07	Unidades
Turbiedad	<1.0 LQ	2	NTU
Conductividad	133.0	1000	µs/cm
Color Real	<5 LQ	15	CU
Temperatura	23.6	-	°C
pH	7.5	6.5 – 9.0	-
Sólidos Suspendidos Totales <sup>1</sup>	0.78	150 [244]	mg/L
Sólidos Totales <sup>1</sup>	22	500	mg/L
<b>Parámetros Químicos</b>			
Cloro Residual Libre	0.69	entre 0.3 y 2.0	mg Cl <sub>2</sub> /L
Alcalinidad Total	53.0	200	mg CaCO <sub>3</sub> /L
Dureza Total	52.0	300	mg CaCO <sub>3</sub> /L
Calcio	17.0	60	mg Ca/L
Magnesio	2	36	mg Mg/L
Cloruros	6.8	250	mg Cl <sup>-</sup> /L
Hierro Total	<0.06 LQ	0.3	mg Fe/L
Fosfatos	0.1	0.5	mg PO <sub>4</sub> /L
Sulfatos	<10 LQ	250	mg SO <sub>4</sub> /L
Aluminio	0.19	0.2	mg Al/L
Nitritos	<0.03 LQ	0.1	mg NO <sub>2</sub> /L
Nitratos	1.0	10	mg NO <sub>3</sub> /L
<b>Análisis Microbiológicos</b>			
Recuento Heterótrofo	25	100	UFC/100 ml
Coliformes Totales	<1	0	NMP/100mL
Escherichia coli	<1	0	NMP/100mL

El resultado <1 corresponde al valor de cero. El resultado <LQ corresponde a un valor inferior al límite de cuantificación leído por el laboratorio

<sup>1</sup>Realizados en la Universidad del Norte – Laboratorio de Hidráulica e Ingeniería Ambiental

### **Río Zulía – Bocatoma**

De acuerdo con el valor de los parámetros mostrados en la Tabla 15, la turbiedad se encuentra 180 veces por encima del valor establecido en la normativa nacional, así como los sólidos suspendidos totales (1.84), el hierro total (≈43), los fosfatos (≈3) y los coliformes totales y termotolerantes; indicando alta contaminación posiblemente por vertimientos puntuales de aguas residuales e industriales provenientes de la Central Térmica Termotasajero, la intensa producción agrícola con el uso fertilizantes que contienen hierro, y la existencia de pozos sépticos. El Índice de Calidad del Agua en corrientes superficiales arrojó un valor de 0.68 categorizando la fuente como regular.

**Tabla 15. Parámetros Fisicoquímicos y microbiológicos de la Bocatoma (Agua Cruda) (Fuente: Aguas Kpital)**

<b>Parámetros Agua Cruda</b>			
<b>Parámetros Físicos</b>			
Parámetro	Resultados	Res. 2115/07	Unidades
Turbiedad	360.0	2	NTU
Conductividad	160.0	1000	µs/cm
Color Real	16	15	CU
Temperatura	23.3	-	°C
pH	7.2	6.5 – 9.0	-
Sólidos Suspendedos Totales <sup>1</sup>	276	150 [244]	mg/L
Sólidos Totales <sup>1</sup>	422	500	mg/L
Oxígeno Disuelto <sup>3</sup>	6.70	≥4 [245]	mg/L
DBO <sup>3</sup>	3.05	-	mg/L
DQO <sup>3</sup>	9.51	-	mg/L
<b>Parámetros Químicos</b>			
Alcalinidad Total	55.0	200	mg CaCO <sub>3</sub> /L
Dureza Total	74.0	300	mg CaCO <sub>3</sub> /L
Calcio	19.0	60	mg Ca/L
Magnesio	6	36	mg Mg/L
Cloruros	6.4	250	mg Cl <sup>-</sup> /L
Hierro Total	12.75	0.3	mg Fe/L
Fosfatos	1.55	0.5	mg PO <sub>4</sub> / L
Sulfatos	18	250	mg SO <sub>4</sub> / L
Aluminio	0.27	0.2	mg Al/L
Nitritos	<0.03 LQ	0.1	mg NO <sub>2</sub> / L
Nitratos	2.0	10	mg NO <sub>3</sub> / L
<b>Análisis Microbiológicos</b>			
Coliformes Totales	49000.0	0	NMP/100mL
Coliformes Termotolerantes	49000.0	0	NMP/100mL

El resultado <1 corresponde al valor de cero. El resultado <LQ corresponde a un valor inferior al límite de cuantificación leído por el laboratorio

<sup>1</sup>Realizados en la Universidad del Norte – Laboratorio de Hidráulica e Ingeniería Ambiental

<sup>3</sup>Tomado de Categorización del Río Zulia [248]

### **Río Zulia – Puente**

En la Tabla 16 se puede observar que la turbiedad se encuentra por encima  $\approx 5$  veces del valor establecido en la normativa nacional, así como el hierro total (1.4) y los coliformes totales y termotolerantes; esto debido posiblemente por vertimientos domésticos e industriales que se realizan aguas arriba del río, la intensa actividad agrícola y que el sitio es utilizado como sector de recreación. El Índice de Calidad del Agua en corrientes superficiales arrojó un valor de 0.80 categorizando la fuente como aceptable.

**Tabla 16. Parámetros Fisicoquímicos y microbiológicos del Puente Río Zulia (Agua Cruda) (Fuente: Aguas Kpital)**

Parámetros Agua Cruda			
Parámetros Físicos			
Parámetro	Resultados	Res. 2115/07	Unidades
Turbiedad	9.5	2	NTU
Conductividad	159.0	1000	μs/cm
Color Real	8	15	CU
Temperatura	28.2	-	°C
pH	8.35	6.5 – 9.0	-
Sólidos Suspendedos Totales <sup>1</sup>	10	150 [244]	mg/L
Sólidos Totales <sup>1</sup>	96	500	mg/L
Oxígeno Disuelto <sup>3</sup>	6	≥4 [245]	mg/L
DBO <sup>3</sup>	4.83	-	mg/L
DQO <sup>3</sup>	11.6	-	mg/L
Parámetros Químicos			
Alcalinidad Total	62.0	200	mg CaCO <sub>3</sub> /L
Dureza Total	80	300	mg CaCO <sub>3</sub> /L
Calcio	18.0	60	mg Ca/L
Magnesio	8	36	mg Mg/L
Cloruros	6.4	250	mg Cl <sup>-</sup> /L
Hierro Total	0.42	0.3	mg Fe/L
Fosfatos	0.1	0.5	mg PO <sub>4</sub> / L
Sulfatos	11	250	mg SO <sub>4</sub> / L
Aluminio	<0.05 LQ	0.2	mg Al/L
Nitritos	0.03	0.1	mg NO <sub>2</sub> / L
Nitratos	1.0	10	mg NO <sub>3</sub> / L
Análisis Microbiológicos			
Coliformes Totales	920000.0	0	NMP/100mL
Coliformes Termotolerantes	920000.0	0	NMP/100mL

El resultado <1 corresponde al valor de cero. El resultado <LQ corresponde a un valor inferior al límite de cuantificación leído por el laboratorio

\*Realizados en la Universidad del Norte – Laboratorio de Hidráulica e Ingeniería Ambiental

### **Río Zulia – PAT**

En la Tabla 17 se puede observar que el agua potable cumple con los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos establecidos en la Resolución 2115 de 2007. Así mismo, se calculó el IRCA para determinar el nivel de riesgo de la calidad del agua para consumo humano categorizándola sin nivel de riesgo.

**Tabla 17. Parámetros Fisicoquímicos y microbiológicos de PAT – Río Zulia (Agua Potable) (Fuente: Aguas Kpital)**

Parámetros Agua Potable			
Parámetros Físicos			
Parámetro	Resultados	Res. 2115/07	Unidades
Turbiedad	<1.0 LQ	2	NTU
Conductividad	256.0	1000	μs/cm
Color Real	<5 LQ	15	CU
Temperatura	26.4	-	°C
pH	7.7	6.5 – 9.0	-

Parámetros Agua Potable			
Sólidos Suspendidos Totales*	1.44	150 [106]	mg/L
Sólidos Totales*	26	500	mg/L
Parámetros Químicos			
Cloro Residual Libre	1.26	entre 0.3 y 2.0	mg Cl <sub>2</sub> /L
Alcalinidad Total	89.0	200	mg CaCO <sub>3</sub> /L
Dureza Total	136.0	300	mg CaCO <sub>3</sub> /L
Calcio	45.0	60	mg Ca/L
Magnesio	6	36	mg Mg/L
Cloruros	8.2	250	mg Cl <sup>-</sup> /L
Hierro Total	<0.06 LQ	0.3	mg Fe/L
Fosfatos	0.12	0.5	mg PO <sub>4</sub> /L
Sulfatos	20	250	mg SO <sub>4</sub> /L
Aluminio	0.05	0.2	mg Al/L
Nitritos	<0.03 LQ	0.1	mg NO <sub>2</sub> /L
Nitratos	7.0	10	mg NO <sub>3</sub> /L
Análisis Microbiológicos			
Recuento Heterótrofo	42	100	UFC/100 ml
Coliformes Totales	<1	0	NMP/100mL
Escherichia coli	<1	0	NMP/100mL

El resultado <1 corresponde al valor de cero. El resultado <LQ corresponde a un valor inferior al límite de cuantificación leído por el laboratorio

\*Realizados en la Universidad del Norte – Laboratorio de Hidráulica e Ingeniería Ambiental

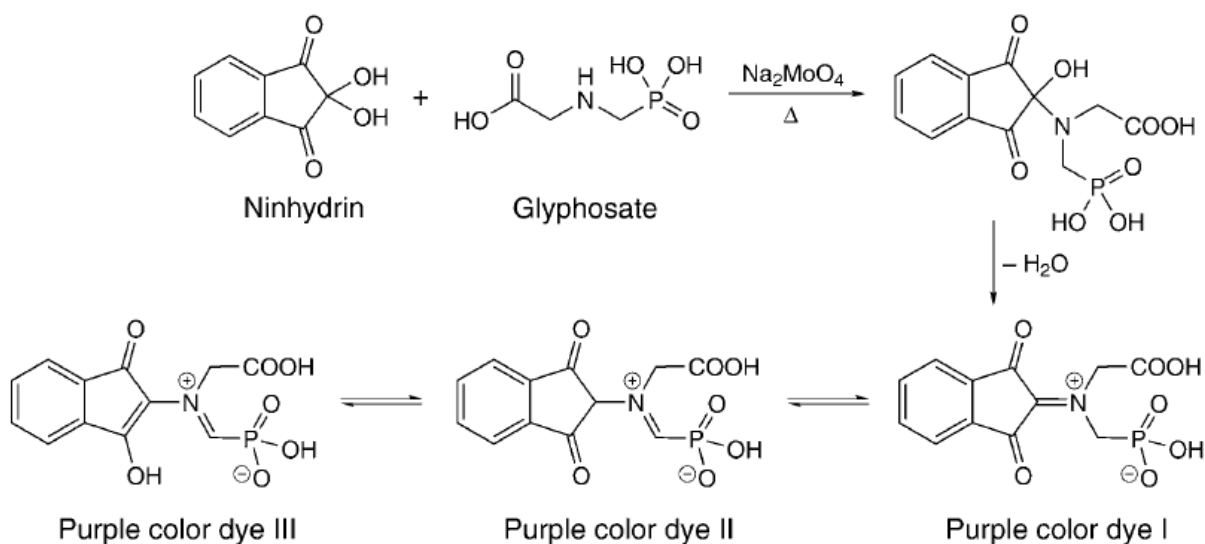
#### 4.4. Métodos Analíticos para la cuantificación de los CE seleccionados

##### 4.4.1. Glifosato

**Materiales:** Agua destilada, Glifosato (Isopropilama sal isopropilamina de N-(fosfonometil); Glifosol Concentrado Soluble SL, concentración de 480 g/L; Arysta, Francia), Ninhydrin (=2,2-dihydroxy-1H-indene-1,3(2H)-dione; Merck, India), Sodio Molibdato (R.A.Chemical, India), Diclorometano (Merck, India), filtros Whatman (Membrane Circles, Cellulose Nitrate, White Plain, 0.45 µm 47 mm 100/pk).

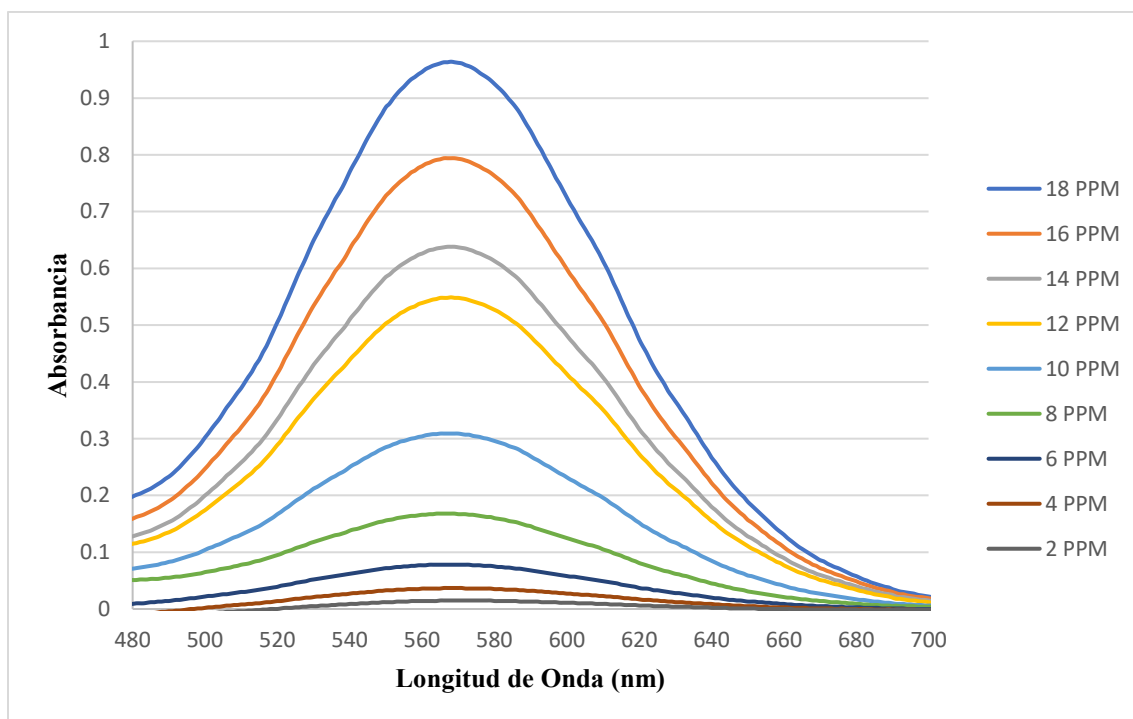
**Equipo:** Espectrofotómetro UV/VIS DR 5000, Baño María Memert, Rotoevaporador IKA RV 10 digital, Centrifugador Adams Analytical, Bomba de Vacío.

**Método:** El método utilizado para la cuantificación del Glifosato fue el propuesto por Nagaraja, et al., donde la reacción del grupo amino de la molécula de Glifosato con la Ninhidrina en presencia de Molibdato de Sodio como catalizador, con la eliminación de una molécula de agua, da origen a los productos I y II formando un producto coloreado púrpura en medio acuoso neutro [249].

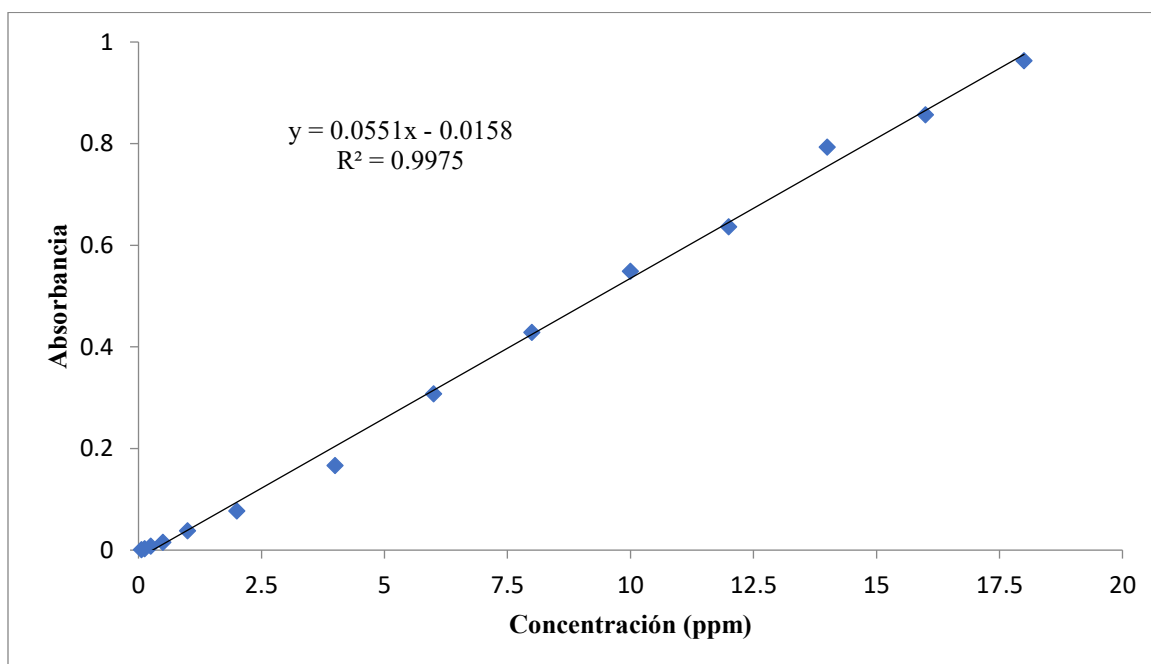


**Figura 8. Mecanismo de Reacción derivatización Glifosato con Ninhidrina y molibdato de sodio**  
 (Fuente: Nagaraja, et al.)

**Curva de Calibración:** La curva de calibración se realizó con una pequeña modificación en cuanto a los volúmenes de los reactivos del método propuesto, de acuerdo con Tzaskos, et al. [250]. Para llevar a cabo el procedimiento se elaboró una solución stock de 500 ppm de Glifosato, donde se transfirió a alícuotas que variaban de 0.0625 a 180  $\mu\text{L}$ , a tubos de ensayo y se añadieron 500  $\mu\text{L}$  de Ninhidrina al 5% y 500  $\mu\text{L}$  de Molibdato de Sodio al 5% a cada uno de los tubos. Los tubos se sellaron y se mantuvieron en un baño de agua a una temperatura de 85° C durante 12 minutos. Luego, las muestras se enfriaron a temperatura ambiente y se transfirieron cuantitativamente a matraces aforados de 5 mL. El volumen se completó con agua destilada. Luego, la lectura se realizó con el espectrofotómetro, donde la máxima longitud de onda fue de 568 nm (Figura 9). A partir de estos datos, se construyó la curva de calibración por triplicado con la absorbancia en función de la concentración de Glifosato en el rango de 0.0625 a 18 ppm (Figura 10). Para el blanco del instrumento se utilizaron 500  $\mu\text{L}$  de Ninhidrina y 500  $\mu\text{L}$  de Molibdato de Sodio, hasta un volumen total de 5 mL.



**Figura 9.** Máxima Longitud de Onda de la derivatización Glifosato con Ninhidrina y Molibdato de Sodio



**Figura 10.** Curva calibración para cuantificación de Glifosato

**Validación del Método:** En la Tabla 18 se puede observar la validación del método donde se presenta el coeficiente de correlación, de determinación, el intercepto y la pendiente de los

datos obtenidos de la curva promedio de calibración. El límite de cuantificación (LOQ) se determinó tomando la relación de la desviación estándar de los blancos y la pendiente de la curva de calibración multiplicada por un factor 10. El límite de detección (LOD) se determinó tomando la misma relación, pero multiplicada por un factor de 3.3.

**Tabla 18. Características del Método de derivatización del Glifosato con Ninhidrina y Molibdato de Sodio**

Parámetros	Características del Método
Color	Purpura
Máxima Longitud de Onda ( $\lambda_{max} = nm$ )	568
Intercepto de la curva de calibración	-0.0158
Pendiente de la curva de calibración	0.0551
Coefficiente de Correlación de la curva de calibración	0.997
Coefficiente de Determinación de la curva de calibración	0.995
Desviación Estándar de la curva de calibración	0.002
Promedio del Coeficiente de Variación de la curva de calibración (Triplicado)	1.6%
Límite de Detección (ppm)	0.028
Límite de Cuantificación (ppm)	0.085

Para determinar la recuperación y las pérdidas del método (Tabla 19), se tomaron 3 concentraciones que se encontraban dentro de la curva de calibración (por duplicado), para ello se agregó una cantidad de Glifosato a un volumen de 100 ml de agua potable de la Universidad del Norte, la extracción del herbicida se realizó utilizando 100 mL de Diclorometano (4 veces en muestras de 25 mL de agua) con el fin de remover los compuestos orgánicos. La fase acuosa con Glifosato se rotoevaporó hasta los 5 ml, y luego se determinó la concentración con el método propuesto. A continuación, se presentan los datos obtenidos:

**Tabla 19. Recuperación y pérdidas del Método de derivatización del Glifosato con Ninhidrina y Molibdato de Sodio**

Concentración Añadida (ppm)	Desviación Estándar	% Coeficiente de Variación	Concentración Determinada (ppm)	Recuperación	Pérdidas
18	0.317	1.873	16.954	94.19%	1.062
8	0.040	0.515	7.686	96.07%	1.041
1	0.018	1.968	0.934	93.42%	1.071

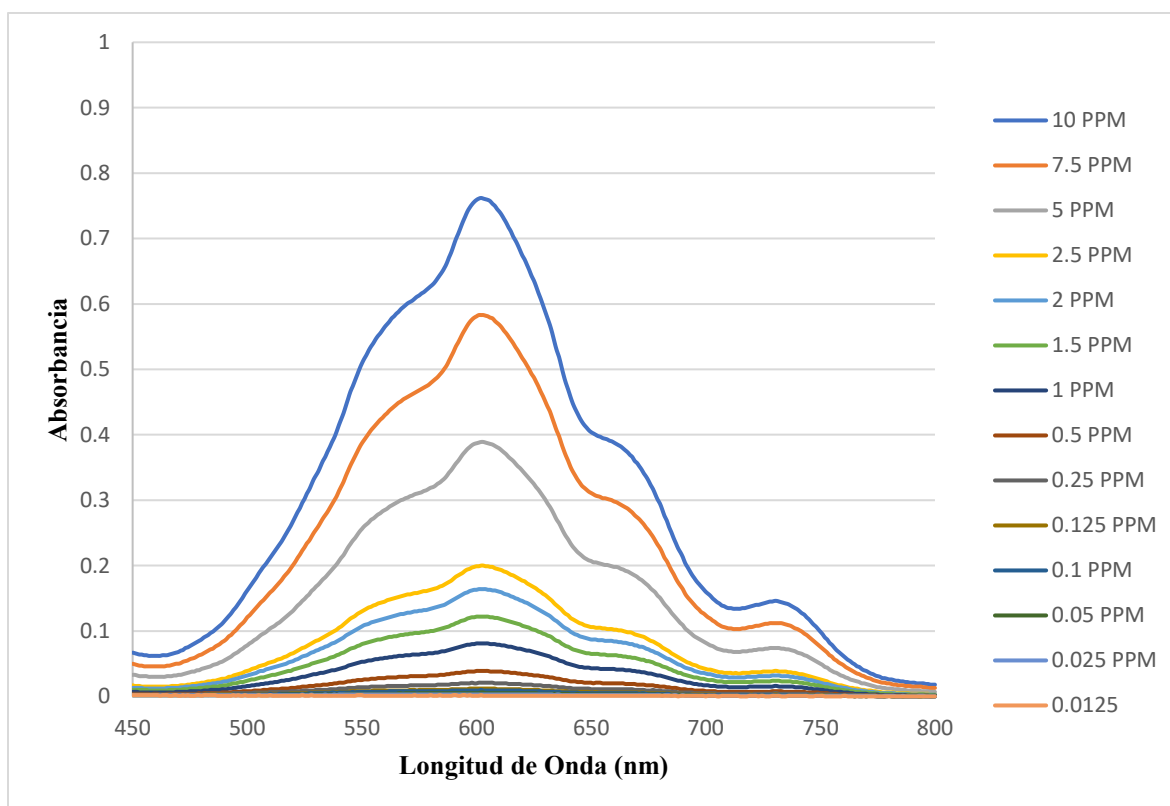
#### 4.4.2. Paraquat

**Materiales:** Agua destilada, Paraquat (1,1 - Dimetil-4, 4-Bipiridinium Concentrado Soluble SL, concentración de 200 g/L; Arysta, Francia), Hidrosulfito de Sodio 88% (Químicos Campota, China), Hidroxido de Sodio (Merck, Alemania), Filtros Whatman (Membrane Circles, Cellulose Nitrate, White Plain, 0.45  $\mu m$  47 mm 100/pk)

**Equipo:** Espectrofotómetro UV/VIS DR 5000, Centrifugador Adams Analytical, Bomba de Vacío.

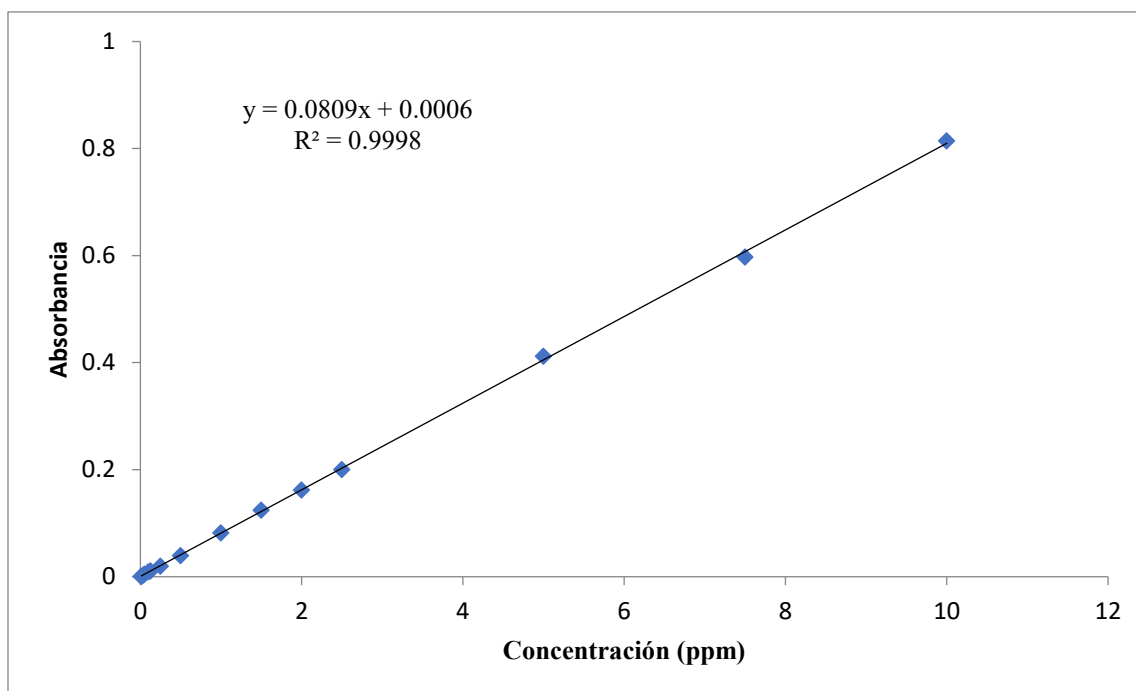
**Método:** Para la cuantificación del Paraquat Método oficial AOAC 969.09 [251], en el que reacciona el herbicida con Ditionito de Sodio hasta obtener una coloración azul con una longitud de onda máxima de 600 nm.

**Curva de Calibración:** Se preparó una solución stock de Paraquat de 250 ppm, luego se pipetearon 50 mL y se llevaron a un volumen de 250 mL diluidos en agua destilada. De esta solución se tomaron alícuotas entre los 0.25 y 20 mL y se llevaron a volúmenes de 100 mL agregando 10 mL de Ditionito de Sodio al 1% en NaOH 0.1 M completando con agua destilada. La mezcla se realizó invirtiendo de un extremo a otro 3 veces a una velocidad que la burbuja de aire viajara de un extremo a otro; el procedimiento se realizó suavemente, ya que de lo contrario se puede generar decoloración debido a la oxidación. Luego de esto se midió inmediatamente en el espectrofotómetro la concentración con una longitud de onda máxima de 600 nm (Figura 11). A partir de estos datos, se construyó la curva de calibración por triplicado con la absorbancia en función de la concentración de Paraquat en el rango de 0.0125 a 10 ppm (Figura 12). Para el blanco del instrumento se utilizaron 10 mL de Ditionito de Sodio al 1% en NaOH 0.1 M, con agua destilada hasta un volumen total de 100 mL.



*Figura 11. Máxima Longitud de Onda del Paraquat*





**Figura 12.** Curva calibración para cuantificación de Paraquat

**Validación del Método:** En la Tabla 20 se puede observar la validación del método donde se presenta el coeficiente de correlación, de determinación, el intercepto y la pendiente de los datos obtenidos de la curva promedio de calibración. El límite de cuantificación (LOQ) se determinó tomando la relación de la desviación estándar de los blancos y la pendiente de la curva de calibración multiplicada por un factor 10. El límite de detección (LOD) se determinó tomando la misma relación, pero multiplicada por un factor de 3.3.

**Tabla 20.** Características del Método de cuantificación del Paraquat

Parámetros	Características del Método
Color	Azul
Máxima Longitud de Onda ( $\lambda_{max} = nm$ )	600
Intercepto de la curva de calibración	0.0006
Pendiente de la curva de calibración	0.0809
Coeficiente de Correlación de la curva de calibración	0.9998
Coeficiente de Determinación de la curva de calibración	0.9995
Desviación Estándar de la curva de calibración	0.0010
Promedio del Coeficiente de Variación de la curva de calibración (Triplicado)	2.5%
Límite de Detección (ppm)	0.025
Límite de Cuantificación (ppm)	0.073

Para determinar la recuperación y las pérdidas del método (Tabla 21), se tomaron 3 concentraciones que se encontraban dentro de la curva de calibración (por duplicado), para ello se agregó una cantidad de Paraquat a un volumen de 100 mL de agua potable de la Universidad del Norte, se rotoevaporó hasta los 4.5 mL, y luego se determinó la concentración con el método propuesto. A continuación, se presentan los datos obtenidos:

**Tabla 21. Recuperación y pérdidas del Método de cuantificación del Paraquat**

Concentración Añadida (ppm)	Desviación Estándar	% Coeficiente de Variación	Concentración Determinada (ppm)	Recuperación	Perdidas
10	0.252	2.674	9.413	94.13%	1.063
5	0.137	2.864	4.790	95.80%	1.044
1	0.017	1.831	0.927	92.68%	1.079

#### 4.4.3. Ibuprofeno

##### *Cuantificación del Ibuprofeno por HPLC (Muestras de Agua)*

La cuantificación de las muestras de agua superficial y potable se realizó con Cromatografía Líquida de Alto Desempeño (HPLC, por su sigla en inglés).

**Materiales:** Agua tipo I, Ibuprofeno de pureza 99.8%, Ácido Fosfórico, Tetrahidrofurano, Metanol, y Filtros de 0.45 µm.

##### **Sistema Cromatográfico**

- Columna: Relleno L7, 4.6 mm x 150 mm de 5 µm - Zorbax Eclipse Plus C8
- Temperatura Columna: 25 ° C
- Detector: DAD
- Longitud de Onda (nm): 254 nm
- Flujo: 1.0 mL / min
- Volumen de Inyección: 25 µL
- Tiempo de corrida: No menos de 1.9 veces el tiempo de retención de Ibuprofeno.
- Tiempo de Equilibrio: 1.5 hora

**Fase Móvil:** Se disolvieron 1.52 g de Fosfato Monobásico de Potasio en 560 mL de agua. Se ajustó con Ácido Fosfórico a un pH de 2.05, en el caso de que fuera necesario. Se agregó 440 mL de Tetrahidrofurano y se mezcló.

**Solución Diluyente:** Metanol y agua (1:1).

**Solución estándar:** Se preparó una curva de calibración entre 0.002 y 0.0002 mg/mL de Ibuprofeno. Se inyectó cada estándar en el cromatógrafo líquido y se evaluó por regresión por mínimos cuadrados.

**Solución Muestra:** Se concentraron 200 mL de la muestra de agua a 5 mL utilizando el rotoevaporador y se filtró por un filtro de nylon de 0.45 micras, inyectándolo en el equipo.

**Validación del Método:** El límite de cuantificación fue de 0.2 mg/L, y la detección es aproximadamente 0.06 mg/L.

### ***Cuantificación del Ibuprofeno por Espectrofotometría (Diseño de Experimentos)***

La concentración del Ibuprofeno luego del tratamiento con membranas se llevó a cabo mediante el método espectrofotométrico.

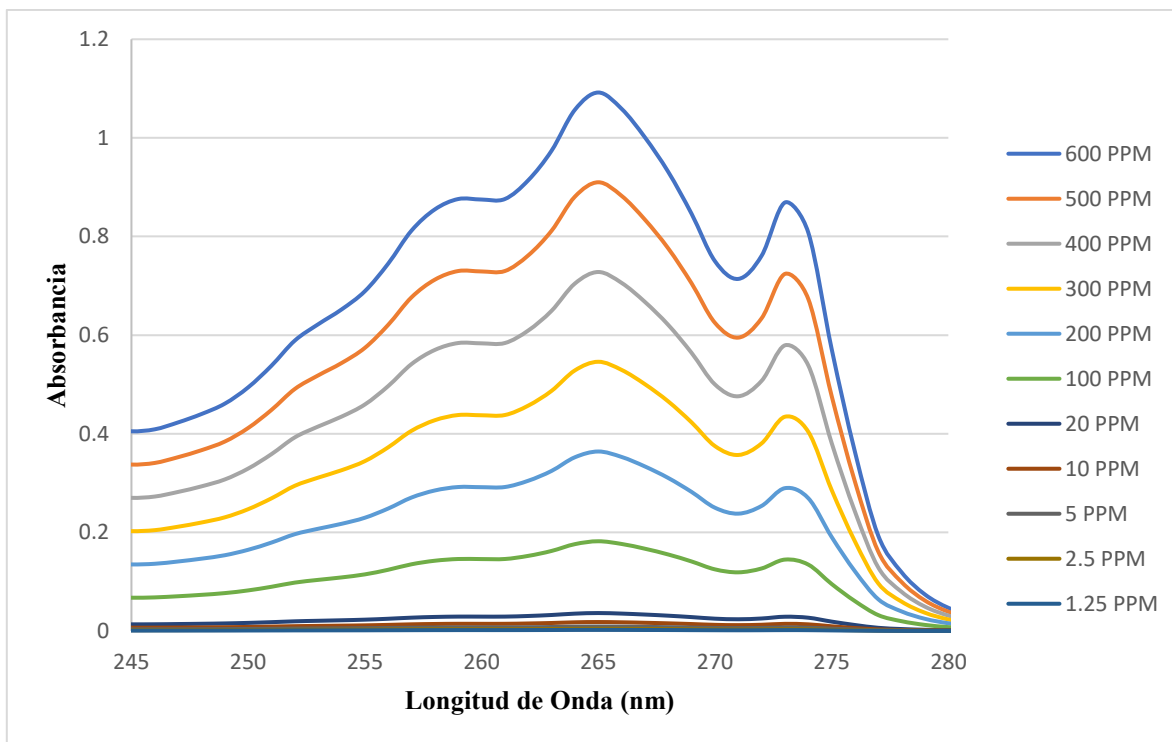
**Materiales:** Agua destilada, Ibuprofeno (2-(4-Isobutylphenyl) propanoic acid, 800 mg LA SANTÉ, Bogotá), Etanol (Merck, Alemania), Hidroxido de Sodio (Merck, Alemania), Hexano (J.T Baker, USA), Filtros Whatman Cat No. 1440 125.

**Equipo:** Espectrofotómetro UV/VIS DR 5000, Baño Ultrasónico Branson 2510, Baño Maria Memert, Bomba de Vacío.

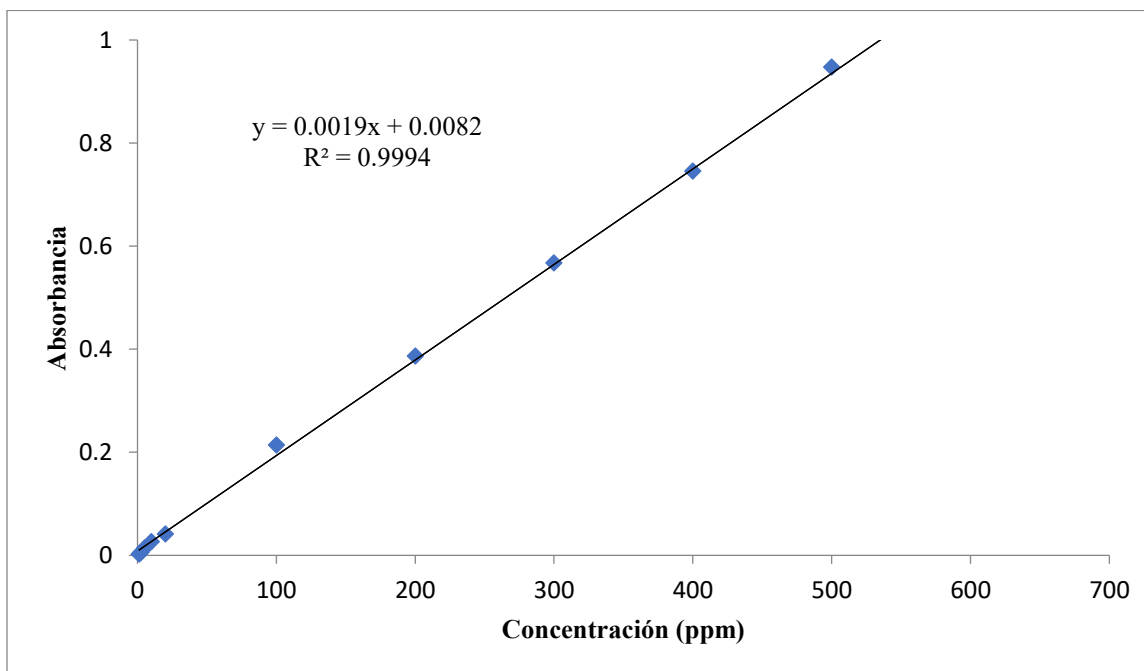
**Método:** El método consiste en determinar la máxima longitud de onda del Ibuprofeno puro para diferentes concentraciones disueltas en una mezcla de Etanol 0.5 M + Agua, debido a la baja solubilidad que tiene este.

**Extracción del Ibuprofeno:** Las tabletas de Ibuprofeno que se comercializan no solo contienen el compuesto, sino también excipientes, cuya función es servir de aditivo para disolver, recubrir, dar color, forma y demás cualidades que faciliten su dosificación o ingesta. Por tal motivo se hizo necesario realizar la extracción del Ibuprofeno puro, para ello se siguió el procedimiento descrito por Ávila et al. [252]. Se tomaron 100 tabletas de Ibuprofeno y se les retiró la cubierta naranja, obteniendo un peso de 67.528 g, luego se pulverizaron en un mortero hasta obtener un polvo fino y homogéneo, al cual se le agregó Hexano al doble de su peso. Se calentó la mezcla hasta evaporación durante 40 minutos (69°C), se apreció la disolución completa del Ibuprofeno, pero no del excipiente. La mezcla se filtró al vacío, separando el excipiente del Ibuprofeno. El excipiente quedó retenido en el filtro. El Ibuprofeno fue recrystalizado de la solución que quedó en el matraz 0°C. El producto de la recrystalización fue nuevamente filtrado, sin embargo, en este caso el Ibuprofeno es el que quedó retenido en el filtro y el hexano pasó a través de este. El Ibuprofeno aislado se dejó secar durante una semana en un desecador.

**Curva de Calibración:** Para la realización de la curva de calibración se tomaron pesos entre los 30 y 0.0625 mg de Ibuprofeno puro, los cuales fueron transferidos a balones volumétricos de 50 mL, añadiendo 15 mL de solución alcohólica NaOH (Etanol + NaOH 0.5 M) y completando con agua destilada. La longitud de onda se midió en el espectrofotómetro entre los 200 – 400 nm, generando un máximo en 265 nm (Figura 13). Luego de esto, se construyó la curva de calibración por triplicado con la absorbancia en función de la concentración del Ibuprofeno en el rango de 1.25 a 600 ppm. Para el blanco del instrumento se utilizaron 15 mL de solución alcohólica NaOH, con agua destilada hasta un volumen total de 50 mL.



**Figura 13. Máxima Longitud de Onda del Ibuprofeno**



**Figura 14. Curva calibración para cuantificación del Ibuprofeno**

**Validación del Método:** En la Tabla 22 se puede observar la validación del método, donde se presenta el coeficiente de correlación, de determinación, el intercepto y la pendiente de los datos obtenidos de la curva promedio de calibración. El límite de cuantificación (LOQ) se determinó tomando la relación de la desviación estándar de los blancos y la pendiente de la

curva de calibración multiplicada por un factor 10. El límite de detección (LOD) se determinó tomando la misma relación, pero multiplicada por un factor de 3.3.

**Tabla 22. Características del Método de cuantificación del Ibuprofeno**

Parámetros	Características del Método
Color	Transparente
Máxima Longitud de Onda ( $\lambda_{max} = nm$ )	265
Intercepto de la curva de calibración	0.0082
Pendiente de la curva de calibración	0.0019
Coefficiente de Correlación de la curva de calibración	0.999
Coefficiente de Determinación de la curva de calibración	0.999
Desviación Estándar de la curva de calibración	0.003
Promedio del Coeficiente de Variación de la curva de calibración (Triplicado)	1.7%
Límite de Detección (ppm)	0.831
Límite de Cuantificación (ppm)	2.518

Para determinar la recuperación y las pérdidas del método (Tabla 23), se tomaron 3 concentraciones que se encontraban dentro de la curva de calibración (por duplicado), para ello se agregó una cantidad de Ibuprofeno a un volumen de 50 mL, en el que se añadieron 15 mL solución alcohólica NaOH y se completó con agua potable de la Universidad del Norte, luego se determinó la concentración con el método propuesto. A continuación, se presentan los datos obtenidos:

**Tabla 23. Recuperación y perdidas del Método de cuantificación del Ibuprofeno**

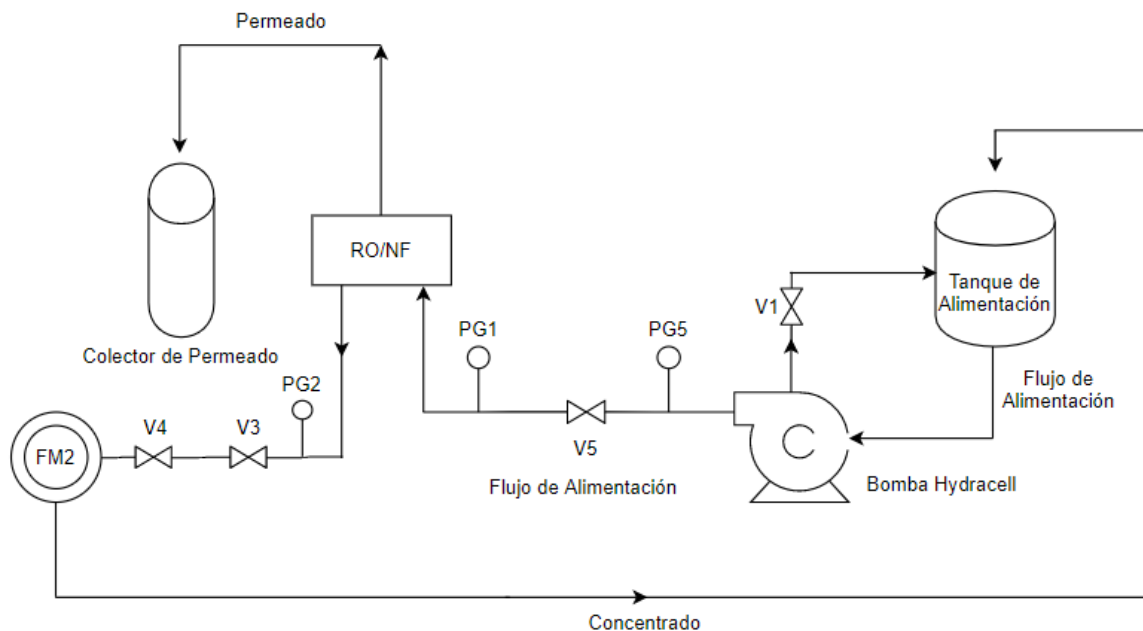
Concentración Añadida (ppm)	Desviación Estándar	% Coeficiente de Variación	Concentración Determinada (ppm)	Recuperación	Perdidas
200	0.098	0.556	17.667	98.15%	1.019
100	0.133	1.771	7.507	93.84%	1.066
10	0.027	3.012	0.892	89.24%	1.121

#### 4.5.Montaje Experimental

El montaje experimental se realizó en un banco a escala Sterlitech, el cual está compuesto por un tanque de alimentación en polipropileno con capacidad de 20 L (7 gal), conectado a una bomba Hydracell de recirculación con presión de operación hasta de 1000 psi. Esta unidad de banco de prueba ofrece un control experimental, al permitir el ajuste de los parámetros de flujo; además, está configurado específicamente para el uso de las celdas Sterlitech CF042D [253].

El sistema operativo consistió en hacer pasar el flujo de alimentación que se encontraba en el tanque conectado a un chiller para controlar la temperatura, a través de la bomba Hydracell, hasta la celda CF042D donde estaba la membrana (RO o NF), y el flujo que era rechazado por esta, era recirculado de nuevo al tanque de alimentación en forma de concentrado. Por su parte, el flujo que pasaba a través de la membrana era el permeado que estaba

prácticamente libre de contaminantes. A continuación, se presenta el funcionamiento del montaje experimental (Figura 15, Figura 16, Figura 17).



V1: Válvula de alivio de la bomba de alimentación; V3: Válvula de control de flujo de alimentación a baja presión; V4: Válvula de control de flujo de alimentación a alta presión; V5: Válvula de control a la salida de la bomba; PG1: Manómetro a la entrada del flujo de alimentación; PG2: Manómetro a la salida del flujo de alimentación (concentrado); FM2: Medidor del caudal de alimentación.

**Figura 15. Diagrama del proceso**



**Figura 16. Montaje Experimental de la planta piloto en el laboratorio**



**Figura 17. Diagrama de la Celda CF042D, Sterlitech**

El tamaño de la membrana por celda en el banco de prueba es de 2.3 x 4.4 pulgadas (5.8 x 11.2 cm), con un área efectiva de 6.5 pulg<sup>2</sup> (42 cm<sup>2</sup>). El chiller es de la marca Polyscience y tiene una potencia de 1/2 HP y un rango de temperatura de 1 a 71 °C (H-71 High Temperature Limit Set Point). La bomba Hydracell cuenta con una unidad de frecuencia variable para el control de velocidad a alta presión (0 – 60 Hz).

El flujo de alimentación fue elaborado en el laboratorio de Hidráulica e Ingeniería Ambiental de la Universidad del Norte, se tomó agua destilada y se le agregaron las concentraciones de Glifosato, Paraquat e Ibuprofeno por separado y por mezcla. Para el ajuste del pH con el que se trabajó se utilizó Hidróxido de Sodio (NaOH) y Ácido Sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

#### 4.5.1. Selección de las Membranas

La selección de las membranas utilizadas en el desarrollo de esta investigación se llevó a cabo teniendo en cuenta las características del flujo de alimentación a evaluar, en este caso agua mezclada con concentraciones altas y bajas de Glifosato, Paraquat e Ibuprofeno, y también cada componente por separado. Se utilizaron dos membranas de RO y una de NF, en la Tabla 24 se detallan las características de cada una de ellas.

**Tabla 24. Propiedades y Características de las membranas a estudiar**

Características/Membrana	AG	AK	CK
Productor	GE Osmonics™	GE Osmonics™	GE Osmonics™
Tecnología	Osmosis Inversa	Osmosis Inversa	Nanofiltración
Flujo de alimentación	Agua Salobre	Agua Salobre	Industrial / Comercial
Rango del pH	4 - 11	4 – 11	2 – 8
Operación típica del flujo de permeado (flux)	10-20 Gfd (15-35 Lm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> (Lmh))	10-20 Gfd (15-35 Lmh)	10-18 Gfd (17-30 Lmh)
Operación típica de presión	225 PSI	115 PSI	60-200 psi

Características/Membrana	AG	AK	CK
Máxima Temperatura	50°C	50°C	30°C
Tamaño de poro / MWCO	N/A	N/A	~2000 Da
Polímero	Membrana de película fina (Poliamida)	Membrana de película fina (Poliamida)	Acetato de celulosa

#### 4.6.Diseño de Experimentos

El diseño elegido para el desarrollo de este proyecto fue el diseño central compuesto rotado en el cual la desviación estándar (o la varianza) de la respuesta predicha y es constante en todos los puntos que están a la misma distancia del centro del diseño. Este método cobra gran importancia ya que la finalidad del diseño de RMS es la optimización y se desconoce la localización del óptimo antes de correr el experimento, tiene sentido usar entonces un diseño que proporcione estimaciones igualmente precisas en todas direcciones [254].

La matriz del diseño experimental, los gráficos de superficie 3D, los estudios ANOVA y el gráfico normal de residuos se generaron utilizando el software Design Expert 11.1.2.

##### 4.6.1. Selección de los parámetros de operación

Los parámetros de operación elegidos para la remoción de los CE's seleccionados fueron: la presión y la temperatura del flujo de alimentación y la velocidad de este en la entrada de la bomba Hydracell. Como parámetros constantes se seleccionaron la concentración de los contaminantes y el pH.

Se tomaron concentraciones altas, moderadas y bajas de los CE's, los primeros de acuerdo con la capacidad del banco de prueba para eliminarlos, para ello se hizo un estudio preliminar agregando una cantidad conocida de cada contaminante y determinando su remoción, la concentración alta para el Glifosato y el Paraquat fue de 5000 ppm, y para el Ibuprofeno de 1000 ppm. En cuanto a las concentraciones moderadas, se tomaron valores que estuvieran por encima de los límites máximos permisibles en el agua potable de algunos países consultados, estableciendo entonces 1 ppm para cada uno de los CE's. Las concentraciones bajas se tomaron teniendo en cuenta el valor encontrado en el agua potable que se suministra en el Área Metropolitana de Cúcuta.

El propósito de tomar diferentes rangos de concentraciones es evaluar la sensibilidad, el comportamiento y desempeño de las membranas, además de verificar si la tasa de remoción se mantiene.

El valor del pH es un factor muy importante en el proceso tanto de NF como de RO, para el flujo de alimentación en el caso del Glifosato tanto en concentraciones bajas como altas el pH se tomó como neutro (7), ya que en las fuentes investigadas el mayor porcentaje de remoción por lo general siempre se encontraba alrededor de ese valor ([154] - [155], [255] - [256]). Así mismo, el valor del pH tomado para el Ibuprofeno en ambas concentraciones también fue neutro (7), de acuerdo con la bibliografía citada ([163], [257]). Con respecto al Paraquat existe muy poca información científica para la remoción de este por NF o por RO, es así, que para la concentración alta se tomó un pH ácido de 5, debido a que en el estudio



preliminar se obtuvieron altos porcentajes de remoción, para las concentraciones bajas se tomó un valor neutro al igual que en la mezcla de los tres contaminantes en ambas concentraciones.

De acuerdo con lo establecido, los parámetros de operación con respecto al tipo de membrana y la tecnología a tratada, se presentan en la Tabla 25.

**Tabla 25. Parámetros de Operación y sus rangos**

<b>Membrana GE – AG RO – Concentraciones Altas y Bajas</b>			
<b>Código del Factor</b>	<b>Parámetro</b>	<b>Valor Mínimo</b>	<b>Valor Máximo</b>
A	Presión (psi)	120	220
B	Temperatura (°C)	15	50
C	Velocidad del flujo de alimentación (Hz)	20	60
<b>Membrana GE – AK RO – Concentraciones Bajas</b>			
A	Presión (psi)	80	115
B	Temperatura (°C)	15	50
C	Velocidad del flujo de alimentación (Hz)	20	60
<b>Membrana GE – CK NF – Concentraciones Altas y Bajas</b>			
A	Presión (psi)	60	200
B	Temperatura (°C)	22	30
C	Velocidad del flujo de alimentación (Hz)	20	60

Como se puede observar, para la membrana GE – AG la presión tiene un valor mínimo de 120 psi, esto se pudo establecer en el estudio preliminar realizado, ya que, a partir de esta presión, el flux no era tan lento y se encontraba más cercano a los límites establecidos por la membrana. Lo mismo ocurrió con la membrana GE – AK, donde se estableció una presión mínima de 80 psi. En cuanto a la velocidad del flujo de alimentación el valor mínimo fue de 20 Hz, ya que ese valor es el que se establece el manual de operación, porque a partir de esa frecuencia el medidor de caudal del concentrado empieza a marcar.

Una vez establecidos los parámetros de cada membrana se procedió a crear la matriz del diseño experimental, donde (-1) equivale al valor mínimo, (1) al máximo y (0) al medio. Como fue un diseño central compuesto rotado, se generaron dos puntos axiales para cada variable  $\alpha$  y  $-\alpha$ .

$$\alpha = \sqrt[4]{F}$$

**Ecuación 8. Distancia Axial**

Donde F es el número de corridas en la porción factorial del diseño, y teniendo en cuenta que se tenían 3 parámetros, para un factorial  $2^k$  el valor F fue de 8, los puntos axiales fueron colocados a una distancia  $\alpha = 1.68179$ .

En la Tabla 26 se pueden observar los niveles y el número de corridas para el diseño experimental que se utilizó con cada membrana en las concentraciones altas y bajas de los CEs seleccionados. En total se realizaron 20 corridas con 6 puntos centrales.

**Tabla 26. Matriz Experimental**

<b>Corrida</b>	<b>Niveles</b>		
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	-1.68179	0	0
10	1.68179	0	0
11	0	-1.68179	0
12	0	1.68179	0
13	0	0	-1.68179
14	0	0	1.68179
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0
18	0	0	0
19	0	0	0
20	0	0	0

#### **4.6.2. Selección de la Variable de Respuesta**

La remoción de los CE se seleccionó como la variable de respuesta; se determinó haciendo la relación entre concentración del permeado con la del flujo de alimentación; estas se calcularon de acuerdo con los métodos establecidos para la cuantificación del Glifosato, Paraquat e Ibuprofeno; por espectrofotometría UV/VIS.

Aunque no se determinó como una variable de respuesta en el diseño experimental también se calculó el flux en cada una de las corridas. Además, es importante resaltar que los diseños fueron realizados por duplicado.

## **5. RESULTADOS Y ANÁLISIS**

### **5.1.Cuantificación del Glifosato en las muestras de agua recolectadas en el Río Pamplonita y Zulia (Cruda y Potable)**

El procedimiento se realizó por duplicado para cada uno de los sitios de estudio, se tomaron 500 mL de las muestras de agua cruda y potable, las cuales se filtraron, luego la extracción y la rotoevaporación se hicieron por partes, con volúmenes de 100 mL. Una vez obtenida una concentración de 5 mL de la muestra, se centrifugo durante 10 minutos para asegurarse de no tener solidos suspendidos, y luego se realizó la cuantificación del Glifosato con el método propuesto, teniendo en cuenta las pérdidas determinas en la validación. A continuación, en la Tabla 27 y Tabla 28 se presentan los datos obtenidos.

**Tabla 27. Concentración de Glifosato medida por el presente estudio en cada uno de los sitios de muestreo del Río Pamplonita**

Punto	Desviación Estándar	% Coeficiente de Variación	Promedio Concentración (ppm)
Garita	0.0049	1.33237	0.3715
Bocatoma	0.0078	1.96171	0.3965
Cultivos	0.0134	3.67579	0.3655
Agua Tratada	0.0028	1.30946	0.2160

**Tabla 28. Concentración de Glifosato medida por el presente estudio en cada uno de los sitios de muestreo del Río Zulia**

Punto	Desviación Estándar	% Coeficiente de Variación	Promedio Concentración (ppm)
Puente	0.0064	2.10379	0.3025
Bocatoma	0.0049	1.12112	0.4415
Agua Tratada	0.0021	1.03732	0.2045

En Colombia no se encuentran reglamentados los límites máximos para la concentración de Glifosato en muestras de agua cruda y potable; la Resolución 2115 de 2007, en el Artículo 8, estipula cual debe ser la concentración máxima aceptable en el agua potable de acuerdo con las características químicas relacionadas con los plaguicidas y otras sustancias; por su parte, la Resolución 631 de 2015 [258] en el Artículo 7, presenta los valores límites máximos permisibles de pesticidas en los vertimientos puntuales de Aguas Residuales no Domésticas y a los cuerpos de aguas superficiales o al alcantarillado público; sin embargo en ambos casos se debe tener en cuenta la categoría toxicológica, no obstante, el Glifosato no se encuentra contemplado ya que aún es clasificado como ligeramente tóxico a nivel internacional [259] y nacional según el registro de venta ICA (Instituto Colombiano Agropecuario) [260].

Sin embargo, la Resolución 2115 de 2007 en el mismo artículo contempla que suma total de las concentraciones de plaguicidas no podrá ser superior a 0.1 mg/L y teniendo en cuenta que los resultados obtenidos son superiores, ninguna de las muestras estaría cumpliendo con la normativa nacional para el agua potable.

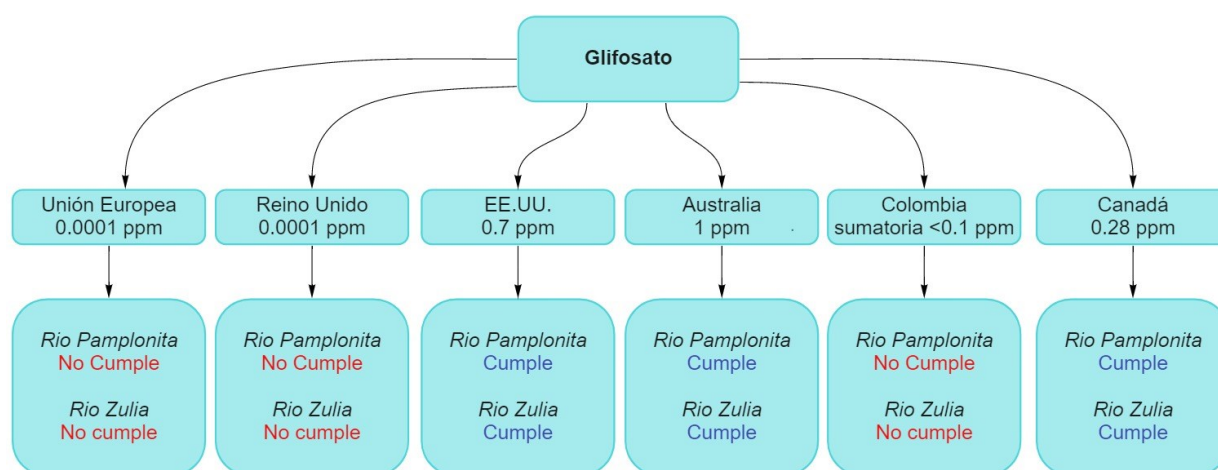
De acuerdo con los valores máximos permisibles del Glifosato en el agua potable a nivel internacional (Tabla 29); el agua suministrada en el Área Metropolitana de Cúcuta cumple con las normativas de países como EE.UU, Canadá y Australia; pero no con los límites establecidos por el Reino Unido y la Unión Europea.

**Tabla 29. Valores Máximos permisibles de Glifosato en el Agua Potable a nivel Internacional**

País	Organización	Concentración (ppm)	Comentario
Reino Unido	Drink Water Inspectorate (DWI) [261]	0.0001	Aplicado a todos los pesticidas
Unión Europea	Drink Water Directive [262]	0.0001	Aplicado a todos los pesticidas
EE. UU	Environmental Protection Agency (EPA) [70]	0.7	Maximun contaminant level goal (MCLG) and maximun contaminant level (MCL)

País	Organización	Concentración (ppm)	Comentario
Canadá	Guidelines for Canadá Drinking Water Quality [263]	0.28	Maximun acceptable concentration (MAC)
Australia	Australian Drink Water Guidelines [264]	1.0	Plaguicida, es poco probable que se encuentre en el agua potable a niveles que puedan causar problemas de salud.

A continuación, en la Figura 18 se puede observar la comparación de la concentración de Glifosato obtenida en las muestras de agua potable en relación con las normativas internacionales.



**Figura 18. Comparación de las concentraciones obtenidas en las muestras de agua potable con las normativas a nivel internacional**

## 5.2. Cuantificación del Paraquat de las muestras de agua recolectadas en el Río Zulia y Pamplonita (Cruda y Potable)

El procedimiento se realizó por duplicado para cada uno de los sitios de estudio, se tomaron 500 mL de las muestras de agua y se filtraron, luego se rotoevaporó hasta una concentración de 4.5 mL, se centrifugaron las muestras durante 10 minutos para asegurarse de no tener sólidos suspendidos, y luego se realizó la cuantificación del Paraquat con el método propuesto, teniendo en cuenta las pérdidas determinadas en la validación. A continuación, en la Tabla 30 y Tabla 31 se presentan los datos obtenidos.

**Tabla 30. Concentración del Paraquat medida por el presente estudio en cada uno de los sitios de muestreo del Río Pamplonita**

Punto	Desviación Estándar	% Coeficiente de Variación	Promedio Concentración (ppm)
Garita	0.00003	1.16109	0.00301
Bocatoma	0.00004	1.97332	0.00215
Cultivos	0.00004	2.51424	0.00176
Agua Tratada	0.00002	1.55408	0.00137

**Tabla 31. Concentración del Paraquat medida por el presente estudio en cada uno de los sitios de muestreo del Río Zulía**

Punto	Desviación Estándar	% Coeficiente de Variación	Promedio Concentración (ppm)
Puente	0.00001	1.99185	0.00071
Bocatoma	0.00002	2.34400	0.00091
Agua Tratada	0.00001	4.04061	0.00018

En Colombia no existen límites en cuanto a la concentración permisible del Paraquat en el agua superficial cruda y potable; sin embargo, al ser una molécula orgánica que contiene Cloro en su estructura, con una DL50 entre 200 mg/kg y 2000 mg/kg, y con una categoría toxicológica II (moderadamente peligroso) según el registro de venta ICA en el país [260]; el valor máximo permisible en el agua potable para sustancias de este tipo es de 0.01 mg/L, según la Resolución 2115 de 2007 en su Artículo 8; de manera que las concentraciones halladas de Paraquat cumplen con la normativa nacional e internacional según los valores máximos permisibles consultados en diferentes países (Tabla 32).

No obstante, como fue mencionado anteriormente la sumatoria de los plaguicidas en el agua potable no debe ser superior a 0.1 mg/L, es así, que el Glifosato y el Paraquat sobrepasan dicho valor en todas las muestras tomadas y no estarían cumpliendo con la normatividad nacional, además se debe tener en cuenta que no se están incluyendo otros posibles agroquímicos que pueden estar presentes en el agua.

**Tabla 32. Valores Máximos del Paraquat en el Agua Potable a nivel Internacional**

País	Organización	Concentración (ppm)	Comentario
EE. UU.	Drinking Water Standards and Health Advisories [265]	0.02	Health Advisories , DWEL
Australia	Australian Drink Water Guidelines [264]	0.02	Health value (Australia)
Canadá	Guidelines for Canadá Drinking Water Quality [266]	0.01	Maximun acceptable concentration (MAC)

Por su parte, la concentración del Paraquat hallada en el agua superficial en cada uno de los sitios de muestreo cumple con lo establecido en la en el Artículo 7 de la Resolución 631 de 2015, el cual estipula que esta no debe ser superior a 0.05 mg/L de acuerdo con la estructura y categoría toxicológica del agroquímico.

### 5.3. Cuantificación del Ibuprofeno en las muestras de agua recolectadas en el Río Pamplonita y Zulía (Cruda y Potable)

El procedimiento se realizó por duplicado para cada uno de los sitios de estudio, se tomaron 200 mL de las muestras de agua cruda y potable, las cuales se filtraron y se rotoevaporaron hasta obtener una concentración de 5 mL; y de acuerdo con la metodología descrita, se determinó la concentración del Ibuprofeno, estableciendo que los valores hallados se encontraban por debajo del límite de detección (Tabla 33 y Tabla 34). En cuanto a la concentración en el agua potable, en Colombia no existe normatividad que establezca el límite máximo permisible del Ibuprofeno, por lo tanto, no se pudo hacer una comparación, sin embargo, de acuerdo con el límite máximo permisible en el agua potable de Australia [DWG (Guideline Water Value) que es de 0.4 ppm (0.4 mg/L)] [267], los valores hallados cumplen su normatividad.

*Tabla 33. Concentración del Ibuprofeno medida por el presente estudio en cada uno de los sitios de muestreo del Río Pamplonita*

Punto	Desviación Estándar	% Coeficiente de Variación	Promedio Concentración (ppm)
Garita	0.000	0.000	< 0.06
Bocatoma	0.000	0.000	< 0.06
Cultivos	0.000	0.000	< 0.06
Agua Tratada	0.000	0.000	< 0.06

*Tabla 34. Concentración del Ibuprofeno medida por el presente estudio en cada uno de los sitios de muestreo del Río Zulía*

Punto	Desviación Estándar	% Coeficiente de Variación	Promedio Concentración (ppm)
Puente	0.000	0.000	< 0.06
Bocatoma	0.000	0.000	< 0.06
Agua Tratada	0.000	0.000	< 0.06

En el Anexo I, se puede observar los cromatogramas obtenidos para cada uno de los puntos de muestreo.

### 5.4. Remoción de la concentración de los CEs seleccionados utilizando Tratamiento de Membranas

#### 5.4.1. Glifosato – Alta Concentración (5000 ppm) – RO (Membrana GE – AG)

Se realizaron 20 corridas por duplicado (Tabla 35), obteniendo un flux mínimo de 7.81 Lmh en la corrida N. 16. y un máximo de 26.30 Lmh en la corrida N. 18, encontrándose este último dentro del rango típico de operación establecido por la membrana. La máxima remoción fue de  $98.02 \pm 0.019$  % en la corrida N. 20, con la máxima temperatura (50°C).

**Tabla 35. Diseño Experimental, Glifosato concentración alta – RO – GE-AG**

CORRIDA	A:PRESION (psi)	B:TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	REMOCION (%)	DESVIACION ESTANDAR	FLUX (Lmh)
1	140.27	42.91	51.89	97.6	0.014	17.39
2	170.00	15.00	40.00	97.9	0.022	8.17
3	170.00	32.50	40.00	97.8	0.035	13.22
4	170.00	32.50	40.00	97.7	0.049	13.15
5	140.27	22.09	51.89	97.7	0.008	8.55
6	170.00	32.50	40.00	97.9	0.049	13.20
7	170.00	32.50	60.00	97.7	0.022	14.79
8	120.00	32.50	40.00	98.0	0.019	10.36
9	170.00	32.50	40.00	97.7	0.005	13.62
10	199.73	22.09	28.11	97.7	0.100	11.98
11	170.00	32.50	20.00	97.6	0.022	15.63
12	170.00	32.50	40.00	97.8	0.068	13.50
13	199.73	22.09	51.89	97.9	0.014	11.59
14	220.00	32.50	40.00	98.0	0.022	18.78
15	170.00	32.50	40.00	97.8	0.038	13.61
16	140.27	22.09	28.11	97.9	0.019	7.81
17	140.27	42.91	28.11	97.9	0.016	17.98
18	199.73	42.91	51.89	98.0	0.008	26.05
19	199.73	42.91	28.11	97.9	0.011	24.43
20	170.00	50.00	40.00	98.0	0.019	20.52

De acuerdo con el programa Design Expert el modelo sugerido para el diseño experimental fue un modelo cuadrático con un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) de 0.905, ajustado de 0.8196 y predicho de 0.5617, una desviación estándar de los datos de 0.0561, una media de 97.83 y un coeficiente de variación de 0.075%.

En la Tabla 36 se presentan los datos del análisis de varianza (ANOVA), donde se determinó la significancia del modelo con un valor F-value de 10.59 y un p-value de 0.0005. El valor de p-value < 0.05 indicó que la presión fue el término más significativo del modelo sobre el proceso.

**Tabla 36. Análisis de Varianza para la remoción del Glifosato concentración alta, RO – GE-AG**

Factores del Modelo	Suma de cuadrados de los residuos	Grados de Libertad	Error cuadrático medio	F-value	p-value	Estatus
<b>Modelo</b>	0.2998	9	0.0333	10.59	0.0005	Significante
A:PRESION	0.0126	1	0.0126	4	0.0735	
B:TEMPERATURA	0.0084	1	0.0084	2.67	0.1332	
C:FEED	0.0009	1	0.0009	0.276	0.6108	
AB	0.0133	1	0.0133	4.23	0.0667	
AC	0.0883	1	0.0883	28.08	0.0003	
BC	0.0032	1	0.0032	1.03	0.3334	
A <sup>2</sup>	0.0596	1	0.0596	18.93	0.0014	
B <sup>2</sup>	0.0596	1	0.0596	18.93	0.0014	
C <sup>2</sup>	0.0433	1	0.0433	13.76	0.004	

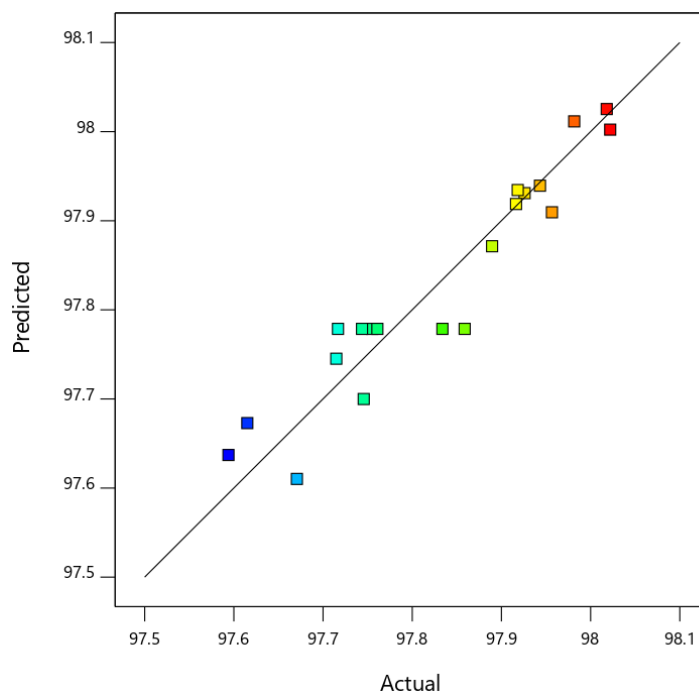
Factores del Modelo	Suma de cuadrados de los residuos	Grados de Libertad	Error cuadrático medio	F-value	p-value	Estatus
<b>Residual</b>	0.0315	10	0.0031			
Lack of Fit	0.0161	5	0.0032	1.04	0.4818	No significante
Pure Error	0.0154	5	0.0031			
<b>Total</b>	0.3313	19				

La ecuación del modelo para obtener el porcentaje de remoción del Glifosato de acuerdo con el diseño experimental fue:

$$REMOCION = 102.20124 - 0.039881 A - 0.052105 B - 0.014901 C + 0.000132 AB + 0.000297 AC - 0.000163 BC + 0.000073 A^2 + 0.000594 B^2 - 0.000388 C^2$$

***Ecuación 9. Remoción del Glifosato concentración alta – RO - Membrana GE – AG***

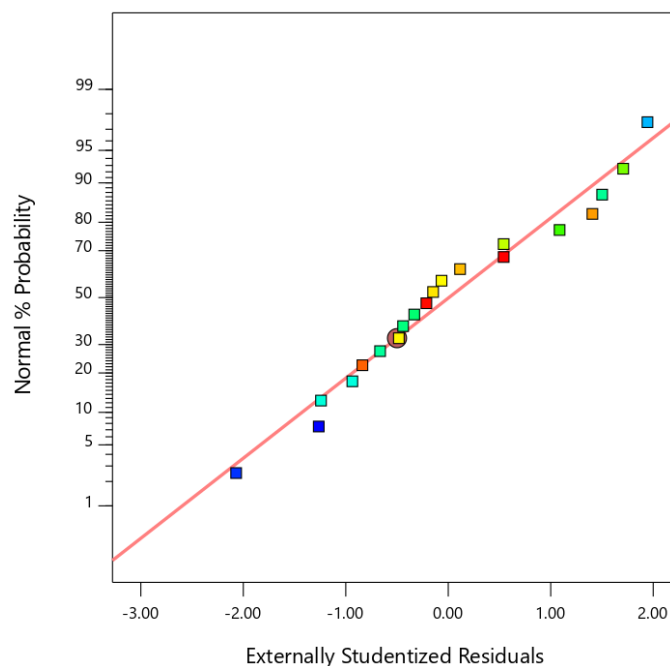
En la Figura 19 se puede observar la correlación entre las predicciones del modelo y los valores actuales, observándose que la mayoría de los puntos se encontraban cerca de la línea de ajuste. Por tal motivo, el modelo desarrollado puede considerarse adecuado para la predicción y optimización en la remoción del Glifosato.



***Figura 19. Valores Predichos vs Actuales para la remoción del Glifosato concentración alta – RO – GE - AG***

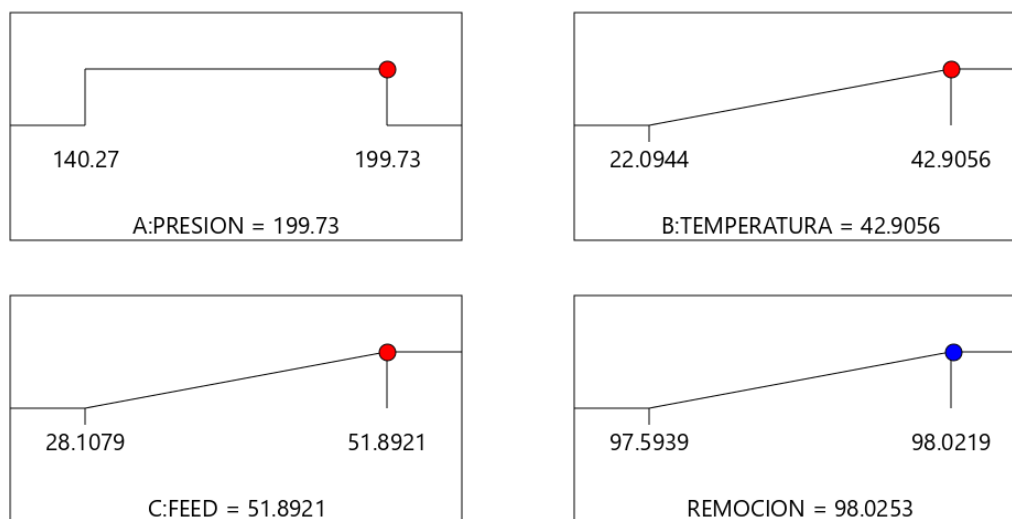
En la Figura 20 se puede observar el porcentaje de probabilidad normal representado frente al residual, donde los datos tienen una distribución normal sin patrón o tendencia diferente.



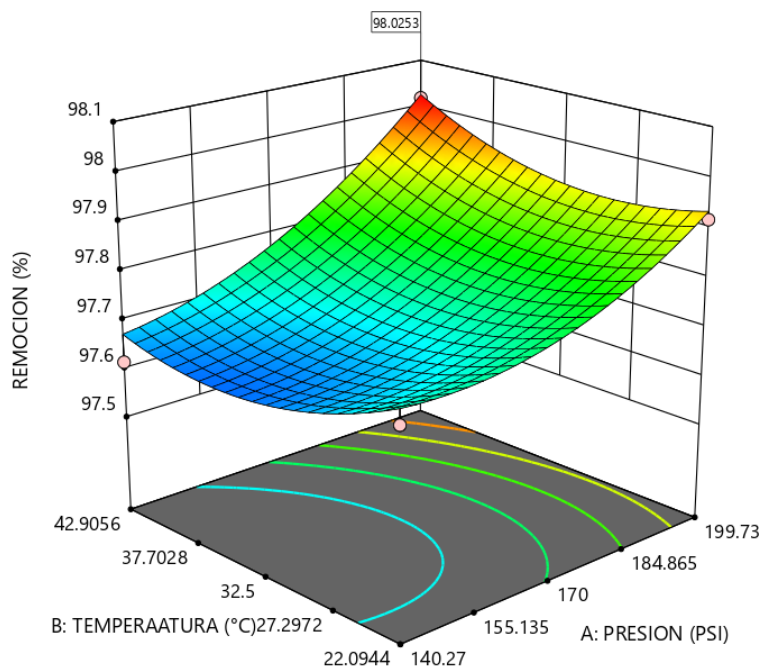


**Figura 20. Porcentaje de probabilidad normal Vs residual para la remoción del Glifosato concentración alta – RO – GE - AG**

Para la optimización del modelo se maximizó el valor del porcentaje de remoción con respecto a los factores: presión, temperatura y velocidad del flujo de alimentación; obteniéndose 48 soluciones y de acuerdo con la deseabilidad los valores óptimos son los presentados en la Figura 21 y Figura 22.



**Figura 21. Valores de Optimación del modelo para la remoción del Glifosato concentración alta – RO – GE-AG -**



**Figura 22. Optimización del Modelo para la remoción del Glifosato concentración alta – RO – GE- AG**

Con los parámetros de optimación del modelo, se confirmó que el porcentaje de remoción observado realizado por duplicado se encontraba dentro del rango predicho (Tabla 37), con un nivel de confianza del 95 %.

**Tabla 37. Confirmación del modelo para la remoción del Glifosato concentración alta – RO – GE - AG**

Respuesta	Predicho Media	Predicho Mediana	Observado	Std. Dev. Predicho	n	Std. Dev Observado	95 % PI low	95 % PI high
REMOCION	98.0253	98.0253	97.904	0.06066	2	0.00771	97.8902	98.1605

De acuerdo con el modelo y su confirmación, el valor óptimo observado de remoción para el Glifosato a una concentración de 5000 ppm (5000 mg/L) es del  $97.90 \pm 0.01$  %, con los siguientes parámetros de operación: 199.7 psi, 42.9 °C y 51.9 Hz (velocidad del flujo de alimentación). Este valor al ser comparado con otras investigaciones implica una repetibilidad aproximadamente del 1 %; por ejemplo, Hopman et al. [268], obtuvieron una remoción superior al 90 % con una membrana de RO en agua subterránea, aunque con una concentración inicial de 2 µg/L. Por su parte, Schoonenberg et al. [152], reportaron una remoción inferior al 90 % en aguas superficiales con una concentración inicial de 2 µg/L. Sin embargo, otro estudio demostró que al utilizar UF como pretratamiento a la RO los valores de remoción aumentan (99.4 %, 99.8 % y 99.9 %; para una concentración inicial de 0.066 ppm, 12.50 ppm y 49.70 ppm respectivamente) [63]. Es de aclarar que, si bien estas concentraciones son diferentes a las trabajadas en el proyecto, son también los únicos estudios disponibles en la literatura científica y por lo tanto se mencionan estas referencias con fines informativos.

Cabe resaltar que las membranas utilizadas en las investigaciones tienen referencias diferentes, no obstante, hoy en día las comerciales son fabricas con tecnologías y características similares.

#### 5.4.2. Glifosato – Alta Concentración (5000 ppm) – NF (Membrana GE – CK)

Se realizaron 20 corridas por duplicado (Tabla 38), obteniendo un flux mínimo de 3.49 Lmh en la corrida N. 16. y un máximo de 11.39 Lmh en la corrida N. 19, donde ambos estaban por debajo del rango típico de operación establecido por la membrana. La máxima remoción fue del  $99.24 \pm 0.04$  % en la corrida N. 9, con la máxima presión (200 psi).

*Tabla 38. Diseño Experimental, Glifosato concentración alta – NF – GE - CK*

CORRIDA	A: PRESION (psi)	B: TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	REMOCION (%)	DESVIACION ESTANDAR	FLUX (Lmh)
1	171.62	23.62	28.11	99.15	0.030	8.59
2	130.00	26.00	40.00	99.18	0.038	6.62
3	88.38	23.62	28.11	99.17	0.049	4.25
4	130.00	22.00	40.00	99.13	0.030	6.09
5	130.00	26.00	20.00	99.10	0.014	6.33
6	130.00	26.00	60.00	99.16	0.016	5.95
7	88.38	28.38	51.89	99.03	0.046	4.72
8	171.62	28.38	51.89	99.17	0.079	9.37
9	200.00	26.00	40.00	99.24	0.043	10.61
10	130.00	26.00	40.00	99.17	0.062	6.43
11	88.38	28.38	28.11	99.01	0.065	4.43
12	130.00	26.00	40.00	99.13	0.016	6.30
13	130.00	30.00	40.00	98.97	0.041	6.89
14	171.62	28.38	28.11	99.07	0.033	9.70
15	171.62	23.62	51.89	99.16	0.027	8.50
16	60.00	26.00	40.00	99.19	0.033	3.49
17	130.00	26.00	40.00	99.14	0.003	11.33
18	130.00	26.00	40.00	99.15	0.027	11.29
19	130.00	26.00	40.00	99.16	0.038	11.39
20	88.38	23.62	51.89	99.13	0.005	3.74

De acuerdo con el programa Design Expert el modelo sugerido para el diseño experimental fue un modelo cuadrático con un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) de 0.9571, ajustado de 0.9186 y predicho de 0.7944, una desviación estándar de los datos de 0.0188, una media de 99.13 y un coeficiente de variación de 0.0189%.

En la Tabla 39 se presentan los datos del análisis de varianza (ANOVA), donde se determinó la significancia del modelo con un valor F-value de 24.81 y un p-value < 0.0001. El valor de p-value < 0.05 indicó que la temperatura fue el término más significativo del modelo sobre el proceso.

**Tabla 39. Análisis de Varianza para la remoción del Glifosato, alta concentración, NF – GE – CK**

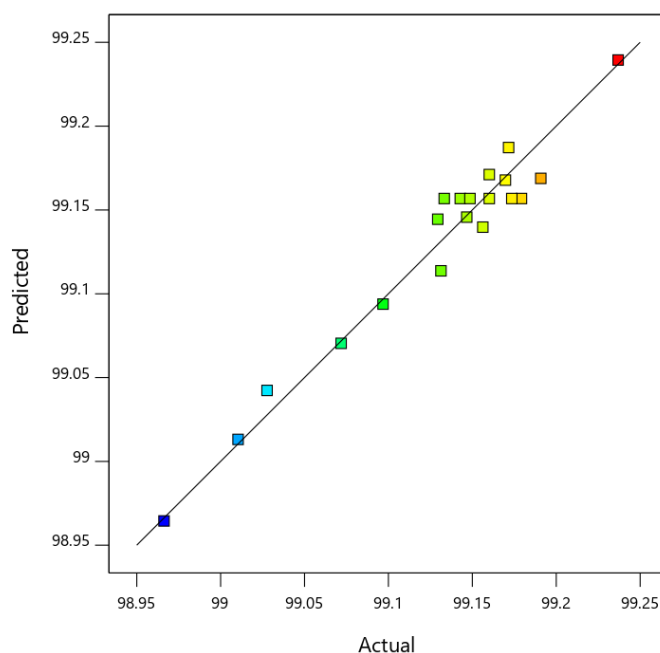
Factores del Modelo	Suma de cuadrados de los residuos	Grados de Libertad	Error cuadrático medio	F-value	p-value	Estatus
<b>Modelo</b>	0.0786	9	0.0087	24.81	< 0.0001	Significante
A:PRESION	0.006	1	0.006	17.09	0.002	
B:TEMPERAATURA	0.0269	1	0.0269	76.33	< 0.0001	
C:FEED	0.0025	1	0.0025	7.23	0.0227	
AB	0.0049	1	0.0049	13.88	0.0039	
AC	0.0023	1	0.0023	6.59	0.028	
BC	0.0026	1	0.0026	7.36	0.0218	
A <sup>2</sup>	0.004	1	0.004	11.46	0.0069	
B <sup>2</sup>	0.025	1	0.025	70.93	< 0.0001	
C <sup>2</sup>	0.0029	1	0.0029	8.19	0.0169	
<b>Residual</b>	0.0035	10	0.0004			
Lack of Fit	0.0019	5	0.0004	1.18	0.4295	No significativo
Pure Error	0.0016	5	0.0003			
<b>Total</b>	0.0821	19				

La ecuación del modelo para obtener el porcentaje de remoción del Glifosato de acuerdo con el diseño experimental fue la siguiente:

$$REMOCION = 96.24333 - 0.009873 A + 0.306099 B - 0.011865 C + 0.00025 AB + 0.000034 AC + 0.000636 BC + 0.00000965791 A^2 - 0.007359 B^2 - 0.0001 C^2$$

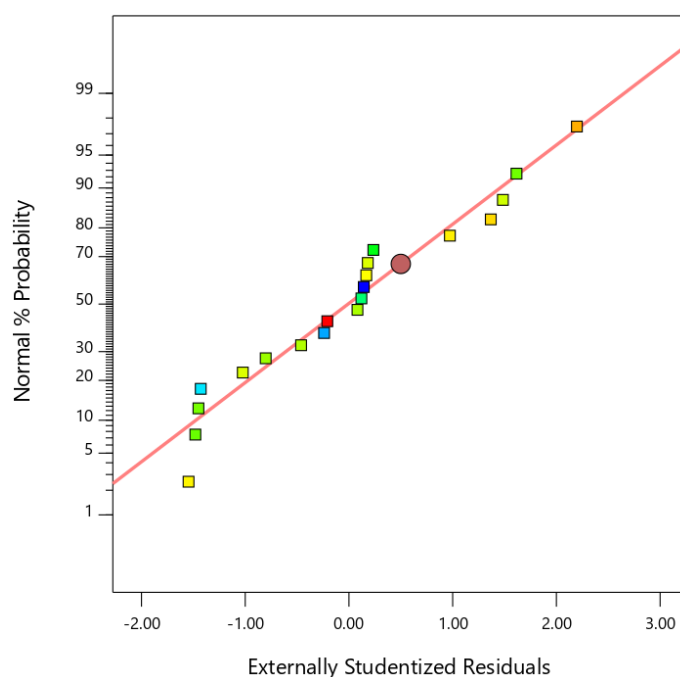
**Ecuación 10. Remoción del Glifosato concentración alta – NF - Membrana GE – CK**

En la Figura 23 se puede observar la correlación entre las predicciones del modelo y los valores actuales, observándose que la mayoría de los puntos se encontraban cerca de la línea de ajuste. Por tal motivo, el modelo desarrollado puede considerarse adecuado para la predicción y optimización para la remoción del Glifosato.



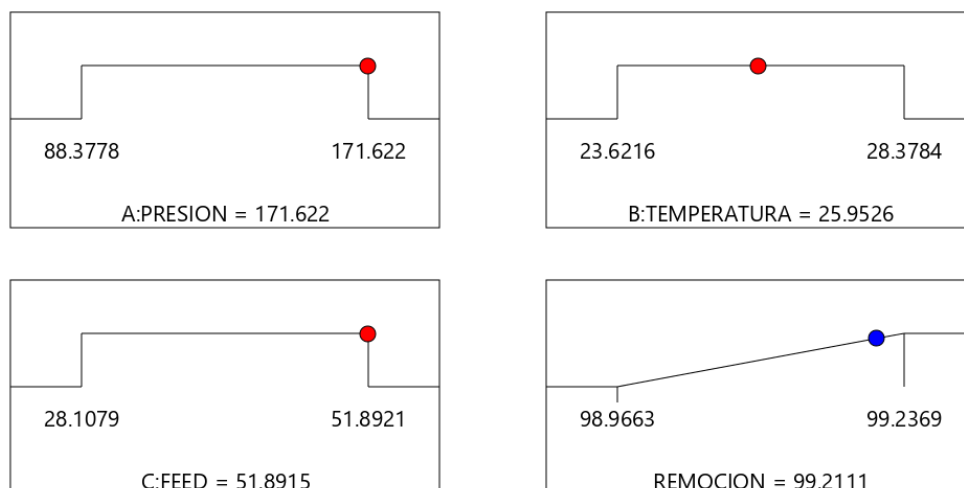
**Figura 23. Vales Predichos vs Actuales para la remoción del Glifosato concentración alta – NF – GE - CK**

En la Figura 24 se puede observar el porcentaje de probabilidad normal representado frente al residual, donde los datos tienen una distribución normal sin patrón o tendencia diferente.

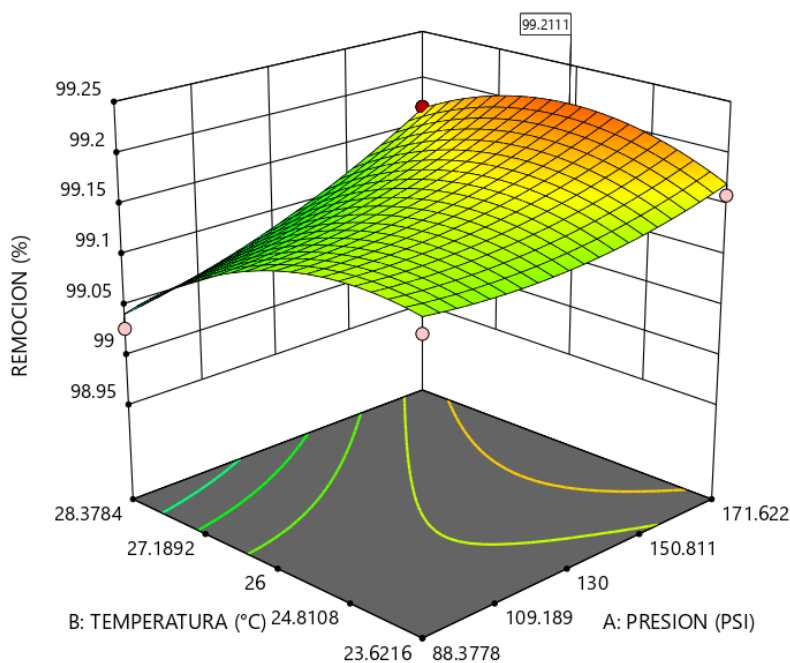


**Figura 24. Porcentaje de probabilidad normal Vs residual para la remoción del Glifosato concentración alta – NF – GE-CK**

Para la optimización del modelo se maximizó el valor del porcentaje de remoción con respecto a los factores: presión, temperatura y velocidad del flujo de alimentación; obteniéndose 43 soluciones y de acuerdo con la deseabilidad los valores óptimos son los presentados en la Figura 25 y Figura 26.



**Figura 25. Valores de Optimación del modelo para la remoción del Glifosato concentración alta – NF – GE -CK**



**Figura 26. Optimización del Modelo para la remoción del Glifosato concentración alta – NF – GE - CK**

Con los datos de optimación del modelo, se confirmó que el porcentaje de remoción observado realizado por duplicado se encontraba dentro del rango predicho (Tabla 40), con un nivel de confianza del 95 %.

**Tabla 40. Confirmación del modelo para la remoción del Glifosato concentración alta – NF – GE - CK**

Respuesta	Predicho Media	Predicho Mediana	Observado	Std. Dev. Predicho	n	Std. Dev Observado	95% PI low	95% PI high
REMOCION	99.2111	99.2111	99.1885	0.0174328	2	0.013435	99.1885	99.2499

De acuerdo con el modelo y su confirmación, el valor óptimo observado de remoción para el Glifosato a una concentración de 5000 ppm (5000 mg/L) es del  $99.19 \pm 0.01$  %, con los siguientes parámetros de operación: 171.6 psi, 25.9 °C y 51.9 Hz (Velocidad del flujo de alimentación). Este valor al ser comparado con otras investigaciones implica una repetibilidad aproximadamente del 1 %; por ejemplo, se obtuvieron remociones superiores al 95 % [154], al 85 % [151] y al 96.8 % [153] en aguas simuladas de plantas piloto, no obstante, sus concentraciones iniciales eran de 2 µg/L, 250 ppm (250 mg/L) y 50 µg/L respectivamente. Al igual que con la remoción por RO, estas concentraciones son diferentes a las trabajadas en el proyecto, sin embargo, también son los únicos estudios disponibles en la literatura científica y por lo tanto se mencionan estas referencias con fines informativos.

Por otra parte, se pudo observar que la remoción del Glifosato es más eficiente utilizando NF que RO en esta investigación.

#### 5.4.3. Paraquat – Alta Concentración (5000 ppm) – RO (Membrana GE – AG)

Se realizaron 20 corridas por duplicado (Tabla 41), obteniendo un flux mínimo de 9.0 Lmh en la corrida N. 5., y un máximo de 29.18 Lmh en la corrida N. 19, encontrándose este último dentro del rango típico de operación establecido por la membrana. La máxima remoción fue de  $98.96 \pm 0.04$  % en la corrida N. 20, con la máxima temperatura (50°C).

**Tabla 41. Diseño Experimental, Paraquat concentración alta – RO – Membrana GE-AG**

CORRIDA	A: PRESION (psi)	B: TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	REMOCION (%)	DESVIACION ESTANDAR	FLUX (Lmh)
1	140.27	42.91	51.89	98.64	0.030	19.05
2	170.00	15.00	40.00	98.74	0.011	10.02
3	170.00	32.50	40.00	98.66	0.011	16.61
4	170.00	32.50	40.00	98.65	0.015	16.08
5	140.27	22.09	51.89	98.79	0.034	9.00
6	170.00	32.50	40.00	98.71	0.011	17.05
7	170.00	32.50	60.00	98.67	0.007	16.34
8	120.00	32.50	40.00	98.60	0.026	11.91
9	170.00	32.50	40.00	98.69	0.075	15.49
10	199.73	22.09	28.11	98.54	0.019	14.14
11	170.00	32.50	20.00	98.49	0.041	16.99
12	170.00	32.50	40.00	98.78	0.011	15.70
13	199.73	22.09	51.89	98.75	0.022	15.45
14	220.00	32.50	40.00	98.76	0.022	23.52
15	170.00	32.50	40.00	98.72	0.015	15.79
16	140.27	22.09	28.11	98.59	0.030	9.72
17	140.27	42.91	28.11	98.63	0.026	15.93
18	199.73	42.91	51.89	98.81	0.034	27.46
19	199.73	42.91	28.11	98.88	0.049	29.18
20	170.00	50.00	40.00	98.96	0.041	25.74

De acuerdo con el programa Design Expert el modelo sugerido para el diseño experimental fue un modelo cuadrático con un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) de 0.9327, ajustado de 0.8721 y predicho de 0.7701, una desviación estándar de los datos de 0.0405, una media de 98.70 y un coeficiente de variación de 0.0410%.

En la Tabla 42 se presentan los datos del análisis de varianza (ANOVA), donde se determinó la significancia del modelo con un valor F-value de 15.4 y un p-value de  $< 0.0001$ . El valor de p-value  $< 0.05$  indicó que la temperatura fue el termino más significativo del modelo sobre el proceso.

**Tabla 42. Análisis de Varianza para la remoción del Paraquat, alta concentración, RO – GE-AG**

Factores del Modelo	Suma de cuadrados de los residuos	Grados de Libertad	Error cuadrático medio	F-value	p-value	Estatus
<b>Modelo</b>	0.2272	9	0.0252	15.4	$< 0.0001$	Significante
A:PRESION	0.0284	1	0.0284	17.33	0.0019	
B:TEMPERAATURA	0.0321	1	0.0321	19.56	0.0013	
C:FEED	0.0305	1	0.0305	18.64	0.0015	
AB	0.0327	1	0.0327	19.96	0.0012	
AC	0.0007	1	0.0007	0.4506	0.5173	
BC	0.0288	1	0.0288	17.55	0.0019	
A <sup>2</sup>	0.0006	1	0.0006	0.3786	0.5521	
B <sup>2</sup>	0.0404	1	0.0404	24.65	0.0006	
C <sup>2</sup>	0.0256	1	0.0256	15.64	0.0027	
<b>Residual</b>	0.0164	10	0.0016			
Lack of Fit	0.005	5	0.001	0.4412	0.8049	No significante
Pure Error	0.0114	5	0.0023			
<b>Total</b>	0.2436	19				

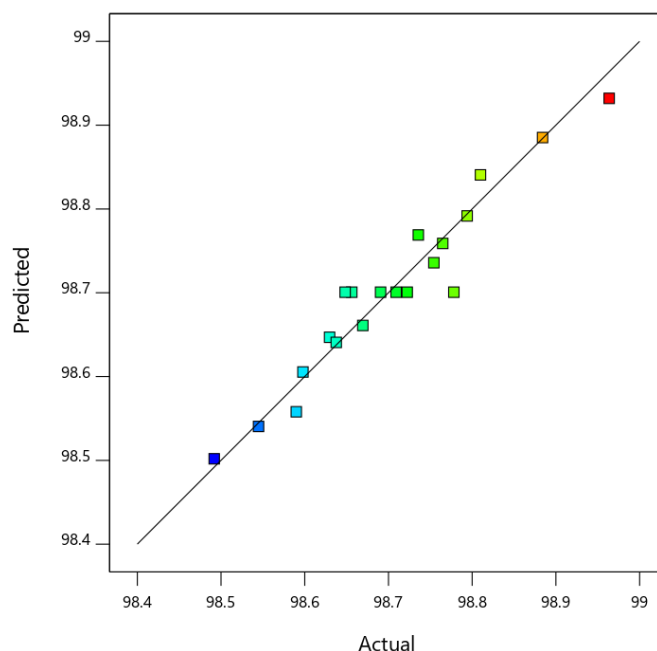
La ecuación del modelo para obtener el porcentaje de remoción del Paraquat de acuerdo con el diseño experimental fue la siguiente:

$$REMOCION = 98.28159 - 0.001573 A - 0.042882 B + 0.048204 C + 0.000207 AB - 0.000027 AC - 0.000485 BC - 0.00000742427 A^2 + 0.000489 B^2 - 0.000298 C^2$$

**Ecuación 11. Remoción del Paraquat concentración alta – RO - Membrana GE – AG**

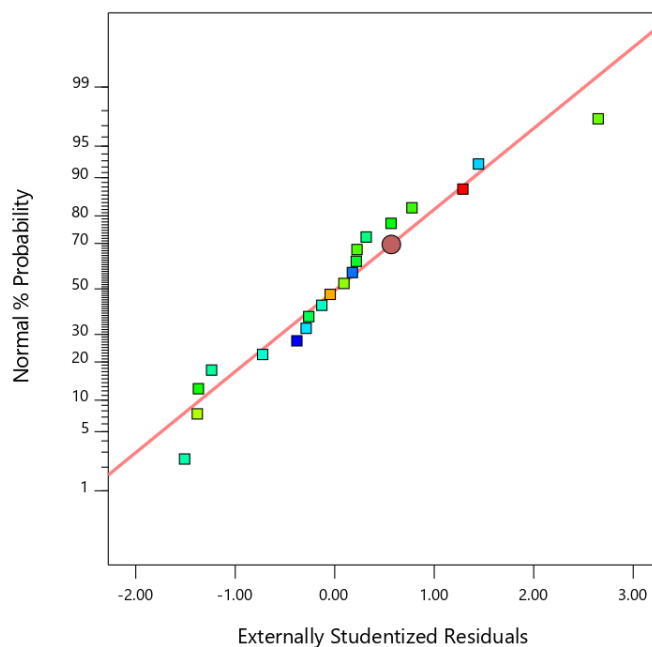
En la Figura 27 se puede observar la correlación entre las predicciones del modelo y los valores actuales, observándose que la mayoría de los puntos se encontraban cerca de la línea de ajuste. Por tal motivo, el modelo desarrollado puede considerarse adecuado para la predicción y optimización para la remoción del Paraquat.





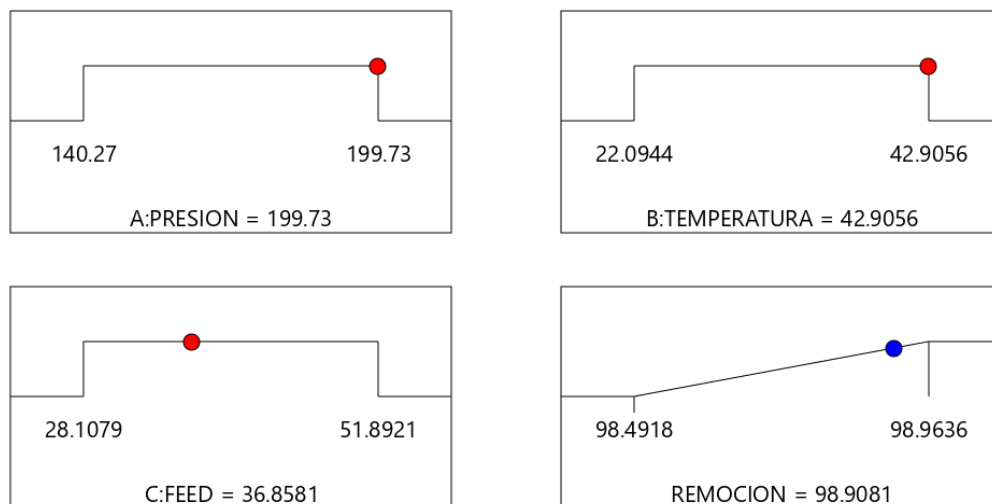
**Figura 27. Valores Predichos vs Actuales para la remoción del Paraquat concentración alta – RO – GE-AG**

En la Figura 24 se puede observar el porcentaje de probabilidad normal representado frente al residual, donde los datos tienen una distribución normal sin patrón o tendencias diferente.

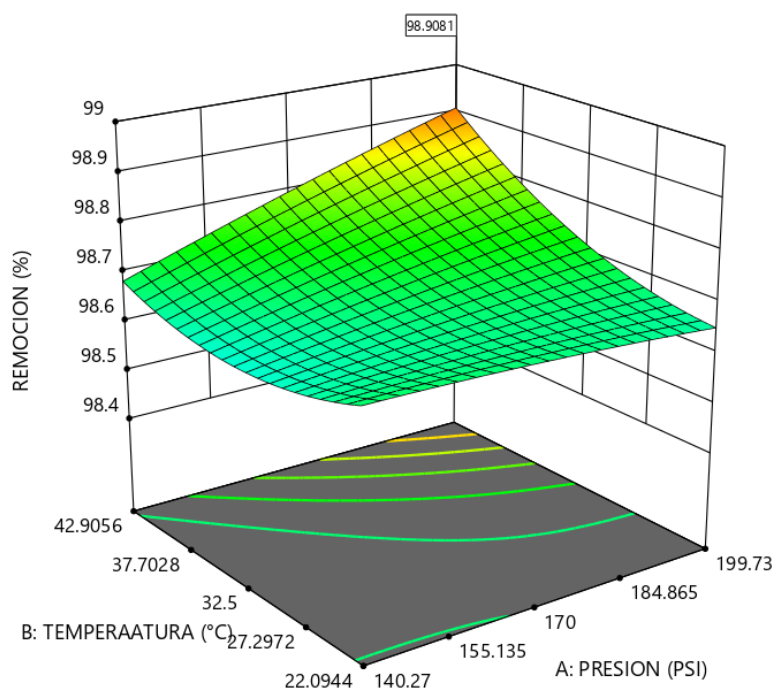


**Figura 28. Porcentaje de probabilidad normal Vs residual para la remoción del Paraquat concentración alta – RO – GE-AG**

Para la optimización del modelo se maximizó el valor del porcentaje de remoción con respecto a los factores: presión, temperatura y velocidad del flujo de alimentación; obteniéndose 46 soluciones y de acuerdo con la deseabilidad los valores óptimos son los presentados en la Figura 29 y Figura 30.



**Figura 29. Valores de Optimación del modelo para la remoción del Paraquat concentración alta – RO – GE-AG**



**Figura 30. Optimización del Modelo para la remoción del Paraquat concentración alta – RO – GE-AG**

Con los datos de optimación del modelo, se confirmó que el porcentaje de remoción observado realizado por duplicado se encontraba dentro del rango predicho (Tabla 43), con un nivel de confianza del 95 %.

**Tabla 43. Confirmación del modelo para la remoción del Paraquat concentración alta – RO – GE-AG**

Respuesta	Predicho Media	Predicho Mediana	Observado	Std Dev Predicho	n	Std. Dev. Observado	95% PI low	95% PI high
REMOCION	98.9081	98.9081	98.9305	0.0379819	2	0.0077076	98.8234	98.9927

De acuerdo con el modelo y su confirmación, el valor óptimo observado de remoción para el Paraquat a una concentración de 5000 ppm (5000 mg/L) es del  $98.93 \pm 0.01$  %, con los siguientes parámetros de operación: 199.73 psi, 42.91 °C y 36.86 Hz (velocidad del flujo de alimentación). Sin embargo, no es posible comparar este valor con otros estudios ya la literatura científica no reporta suficiente información en cuanto a la remoción del Paraquat utilizando RO, siendo así que esta investigación se convierte en una nueva referencia.

#### 5.4.4. Paraquat – Alta Concentración (5000 ppm) – NF (Membrana GE – CK)

Se realizaron 20 corridas por duplicado (Tabla 44), obteniendo un flux mínimo de 2.67 Lmh en la corrida N. 20., y un máximo de 9.86 Lmh en la corrida N. 9, donde ambos estaban por debajo del rango típico de operación establecido por la membrana. La máxima remoción fue del  $99.33 \pm 0.004$  % en la corrida N. 8.

**Tabla 44. Diseño Experimental, Paraquat alta concentración – NF – Membrana GE-CK**

CORRIDA	A: PRESION (PSI)	B: TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	REMOCION (%)	DESVIACION ESTANDAR	FLUX (Lmh)
1	130.00	26.00	40.00	98.97	0.002	6.16
2	171.62	23.62	51.89	99.19	0.002	8.29
3	130.00	26.00	40.00	98.95	0.001	6.07
4	88.38	23.62	28.11	99.15	0.002	3.62
5	130.00	26.00	40.00	98.89	0.000	5.89
6	171.62	23.62	28.11	99.25	0.004	8.42
7	130.00	26.00	40.00	98.85	0.000	5.84
8	88.38	23.62	51.89	99.33	0.004	3.38
9	200.00	26.00	40.00	99.03	0.001	9.86
10	130.00	30.00	40.00	99.20	0.000	5.87
11	130.00	22.00	40.00	99.26	0.003	6.51
12	171.62	28.38	28.11	99.19	0.004	8.69
13	171.62	28.38	51.89	98.98	0.004	8.50
14	130.00	26.00	40.00	98.90	0.000	5.84
15	130.00	26.00	20.00	99.19	0.002	6.24
16	88.38	28.38	51.89	99.21	0.001	3.80
17	130.00	26.00	40.00	98.90	0.000	5.89
18	88.38	28.38	28.11	99.19	0.003	3.90
19	130.00	26.00	60.00	99.18	0.003	5.98
20	60.00	26.00	40.00	99.07	0.003	2.67

De acuerdo con el programa Design Expert el modelo sugerido para el diseño experimental fue un modelo cuadrático con un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) de 0.9639, ajustado de 0.9313 y predicho de 0.8787, una desviación estándar de los datos de 0.0386, una media de 99.10 y un coeficiente de variación de 0.0389 %.

En la Tabla 45 se presentan los datos del análisis de varianza (ANOVA), donde se determinó la significancia del modelo con un valor F-value de 29.63 y un p-value de  $< 0.0001$ . El valor

de  $p\text{-value} < 0.05$  indicó que la temperatura fue el termino más significativo del modelo sobre el proceso.

**Tabla 45. Análisis de Varianza para la remoción del Paraquat, concentración alta, NF – GE-CK**

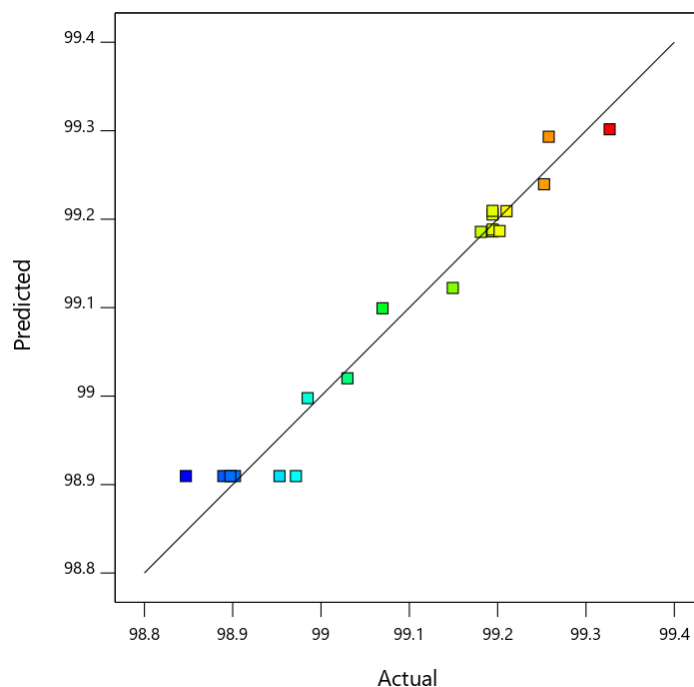
Factores del Modelo	Suma de cuadrados de los residuos	Grados de Libertad	Error cuadrático medio	F-value	p-value	Estatus
<b>Modelo</b>	0.3968	9	0.0441	29.63	< 0.0001	Significante
A:PRESION	0.0076	1	0.0076	5.08	0.0479	
B:TEMPERAATURA	0.0137	1	0.0137	9.22	0.0125	
C:FEED	0.0007	1	0.0007	0.4582	0.5138	
AB	0.0048	1	0.0048	3.23	0.1025	
AC	0.0266	1	0.0266	17.86	0.0018	
BC	0.0122	1	0.0122	8.22	0.0168	
A <sup>2</sup>	0.0406	1	0.0406	27.26	0.0004	
B <sup>2</sup>	0.1966	1	0.1966	132.07	< 0.0001	
C <sup>2</sup>	0.1493	1	0.1493	100.33	< 0.0001	
<b>Residual</b>	0.0149	10	0.0015			
Lack of Fit	0.0046	5	0.0009	0.4522	0.7979	No significante
Pure Error	0.0102	5	0.002			
<b>Total</b>	0.4117	19				

La ecuación del modelo para obtener el porcentaje de remoción del Paraquat de acuerdo con el diseño experimental fue la siguiente:

$$REMOCION = 112.09846 + 0.002569 A - 0.999387 B - 0.007097 C - 0.000248 AB - 0.000116 AC - 0.001382 BC + 0.000031 A^2 + 0.020645 B^2 + 0.00072 C^2$$

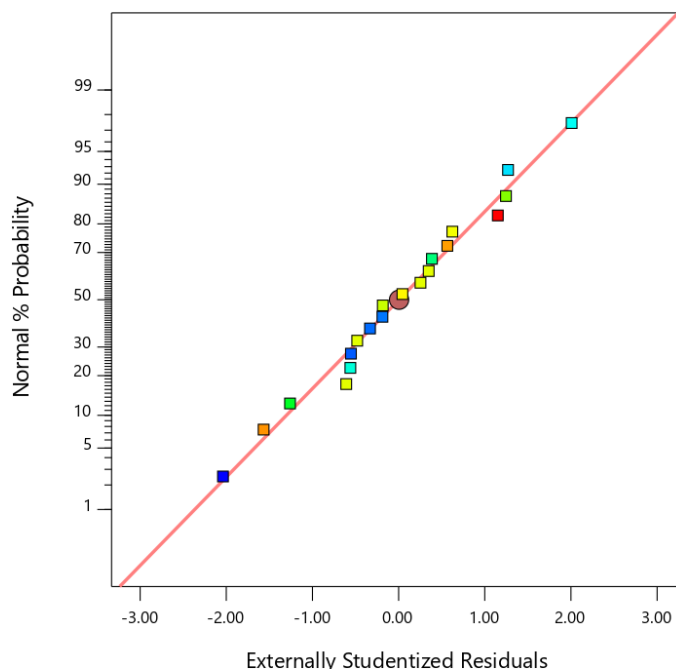
**Ecuación 12. Remoción del Paraquat alta concentración alta – NF - Membrana GE – CK**

En la Figura 31 se puede observar la correlación entre las predicciones del modelo y los valores actuales, observándose que la mayoría de los puntos se encontraban cerca de la línea de ajuste. Por tal motivo, el modelo desarrollado puede considerarse adecuado para la predicción y optimización para la remoción del Paraquat.



**Figura 31. Valores Predichos vs Actuales para la remoción del Paraquat concentración alta – NF – GE-CK**

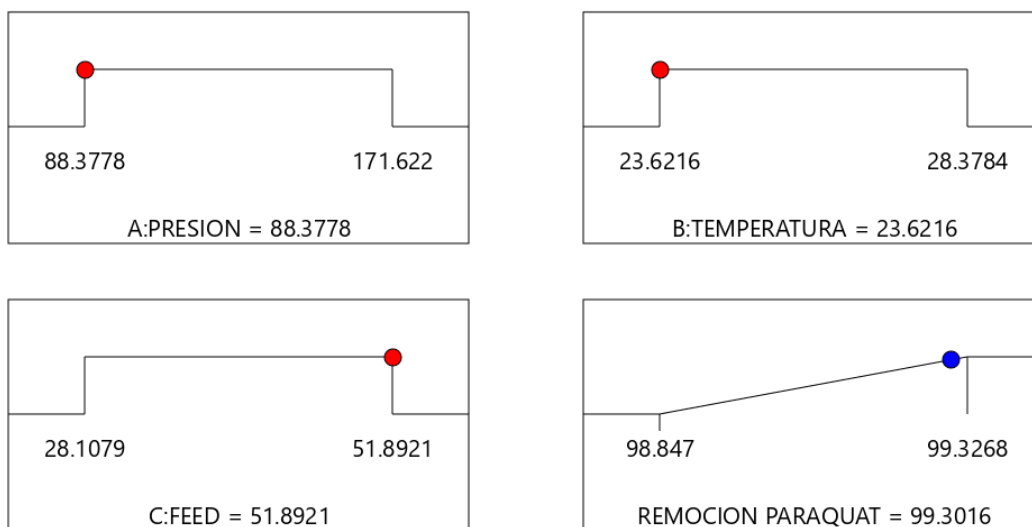
En la Figura 32 se puede observar el porcentaje de probabilidad normal representado frente al residual, donde los datos tienen una distribución normal sin patrón o tendencia diferente.



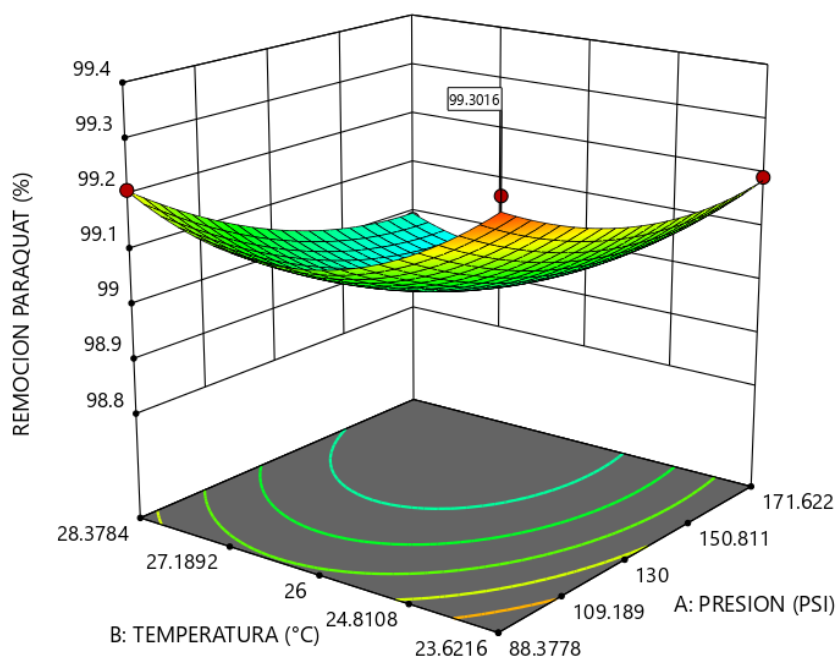
**Figura 32. Porcentaje de probabilidad normal Vs residual para la remoción del Paraquat concentración alta – NF – GE-CK**

Para la optimización del modelo se maximizó el valor del porcentaje de remoción con respecto a los factores: presión, temperatura y velocidad del flujo de alimentación;

obteniéndose 75 soluciones y de acuerdo con la deseabilidad los valores óptimos son los presentados en la Figura 33 y Figura 34.



**Figura 33. Valores de Optimación del modelo para la remoción del Paraquat concentración alta – NF – GE-CK**



**Figura 34. Optimización del Modelo para la remoción del Paraquat concentración alta – NF – GE-CK**

Con los datos de optimación del modelo, se confirmó que el porcentaje de remoción observado realizado por duplicado se encontraba dentro del rango predicho (Tabla 46), con un nivel de confianza del 95 %.

**Tabla 46. Confirmación del modelo para la remoción del Paraquat concentración alta – NF – GE-CK**

Respuesta	Predicho Media	Predicho Mediana	Observado	Std. Dev. Predicho	n	Std. Dev. Observado	95% PI low	95% PI high
REMOCION	99.3016	99.3016	99.2554	0.0417252	2	0.0093991	99.2087	99.3846

De acuerdo con el modelo y su confirmación, el valor óptimo observado de remoción para el Paraquat a una concentración de 5000 ppm (5000 mg/L) es del  $99.25 \pm 0.01$  %, con los siguientes parámetros de operación: 88.4 psi, 23.6 °C y 51.9 Hz (velocidad del flujo de alimentación). Sin embargo, no es posible comparar este valor con otros estudios ya la literatura científica no reporta suficiente información en cuanto a la remoción del Paraquat utilizando NF. Por otra parte, se pudo observar que la remoción del Paraquat es más eficiente utilizando NF que RO en esta investigación.

#### 5.4.5. Ibuprofeno – Alta Concentración (1000 ppm) – RO (Membrana GE – AG)

Se realizaron 20 corridas por duplicado (Tabla 47), obteniendo un flux mínimo de 13.45 Lmh en la corrida N. 16. y máximo de 44.96 Lmh en la corrida N. 18, siendo este último superior al rango típico de operación establecido por la membrana. La máxima remoción fue de  $99.88 \pm 0.04$  % en la corrida N. 13.

**Tabla 47. Diseño Experimental, Ibuprofeno alta concentración – RO – Membrana GE-AG**

CORRIDA	A:PRESION (PSI)	B:TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	REMOCION (%)	DESVIACION ESTANDAR	FLUX (Lmh)
1	140.27	42.91	51.89	99.62	0.037	24.69
2	170.00	15.00	40.00	99.72	0.037	15.11
3	170.00	32.50	40.00	98.41	0.112	26.45
4	170.00	32.50	40.00	98.48	0.074	26.82
5	140.27	22.09	51.89	99.85	0.074	15.58
6	170.00	32.50	40.00	98.33	0.074	26.41
7	170.00	32.50	60.00	99.59	0.074	29.77
8	120.00	32.50	40.00	99.54	0.000	18.18
9	170.00	32.50	40.00	98.35	0.112	26.83
10	199.73	22.09	28.11	99.83	0.037	22.04
11	170.00	32.50	20.00	99.41	0.037	30.64
12	170.00	32.50	40.00	98.22	0.074	26.92
13	199.73	22.09	51.89	99.88	0.037	21.36
14	220.00	32.50	40.00	99.75	0.074	36.72
15	170.00	32.50	40.00	98.33	0.074	26.78
16	140.27	22.09	28.11	99.67	0.112	13.45
17	140.27	42.91	28.11	99.48	0.074	30.36
18	199.73	42.91	51.89	99.64	0.074	44.96
19	199.73	42.91	28.11	99.75	0.074	43.41
20	170.00	50.00	40.00	99.54	0.074	40.89

De acuerdo con el programa Design Expert el modelo sugerido para el diseño experimental fue un modelo cuadrático con un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) de 0.9927, ajustado de 0.9862 y predicho de 0.9765, una desviación estándar de los datos de 0.0737, una media de 99.27 y un coeficiente de variación de 0.0743 %.

En la Tabla 48 se presentan los datos del análisis de varianza (ANOVA), donde se determinó la significancia del modelo con un valor F-value de 151.96 y un p-value de  $< 0.0001$ . El valor de p-value  $< 0.05$  indicó que la temperatura fue el termino más significativo del modelo sobre el proceso.

**Tabla 48. Análisis de Varianza para la remoción del Ibuprofeno, alta concentración, RO – GE-AG**

Factores del Modelo	Suma de cuadrados de los residuos	Grados de Libertad	Error cuadrático medio	F-value	p-value	Estatus
<b>Modelo</b>	7.44	9	0.8265	151.96	$< 0.0001$	Significante
A:PRESION	0.0502	1	0.0502	9.22	0.0125	
B:TEMPERAATURA	0.0802	1	0.0802	14.75	0.0033	
C:FEED	0.024	1	0.024	4.42	0.0618	
AB	0.0014	1	0.0014	0.2547	0.6247	
AC	0.017	1	0.017	3.12	0.1078	
BC	0.0055	1	0.0055	1.02	0.3366	
A <sup>2</sup>	3.14	1	3.14	576.53	$< 0.0001$	
B <sup>2</sup>	3.07	1	3.07	565.09	$< 0.0001$	
C <sup>2</sup>	2.49	1	2.49	456.97	$< 0.0001$	
<b>Residual</b>	0.0544	10	0.0054			
Lack of Fit	0.0156	5	0.0031	0.4024	0.8298	No significante
Pure Error	0.0388	5	0.0078			
<b>Total</b>	7.49	19				

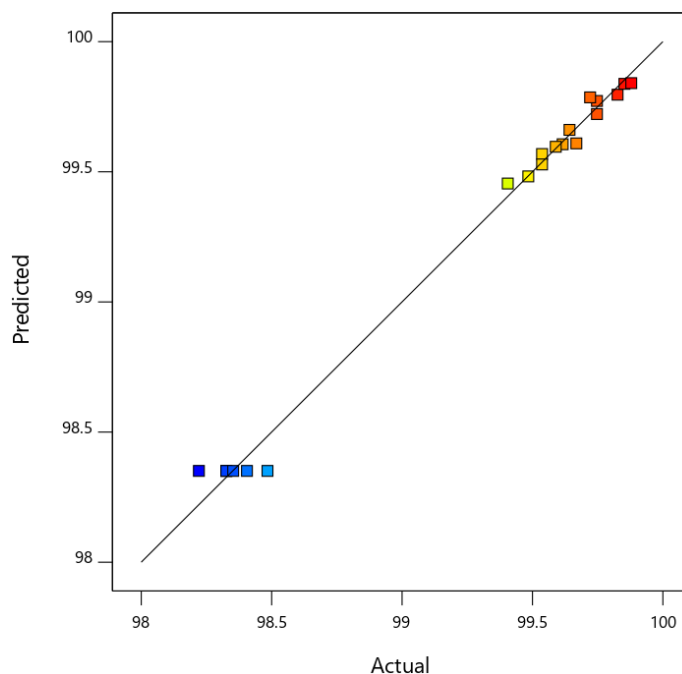
La ecuación del modelo para obtener el porcentaje de remoción del Ibuprofeno de acuerdo con el diseño experimental fue la siguiente:

$$REMOCION = 121.62972 - 0.173558 A - 0.283311 B - 0.20233 C + 0.000043 AB - 0.00013 AC - 0.000213 BC + 0.000528 A^2 + 0.004265 B^2 + 0.002936 C^2$$

**Ecuación 13. Remoción del Ibuprofeno concentración alta – RO - Membrana GE – AG**

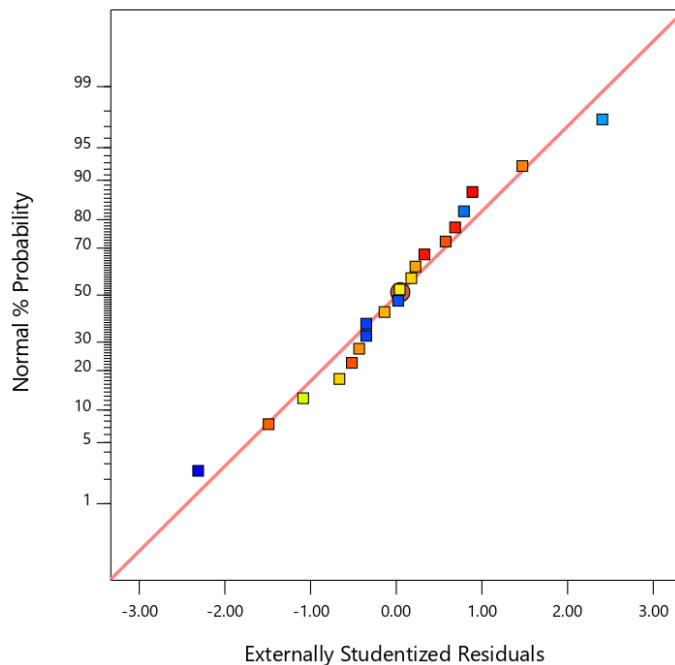
En la Figura 35 se puede observar la correlación entre las predicciones del modelo y los valores actuales, observándose que la mayoría de los puntos se encontraban cerca de la línea de ajuste. Por tal motivo, el modelo desarrollado puede considerarse adecuado para la predicción y optimización para la remoción del Ibuprofeno.





**Figura 35. Valores Predichos vs Actuales para la remoción del Ibuprofeno concentración alta – RO – GE-AG**

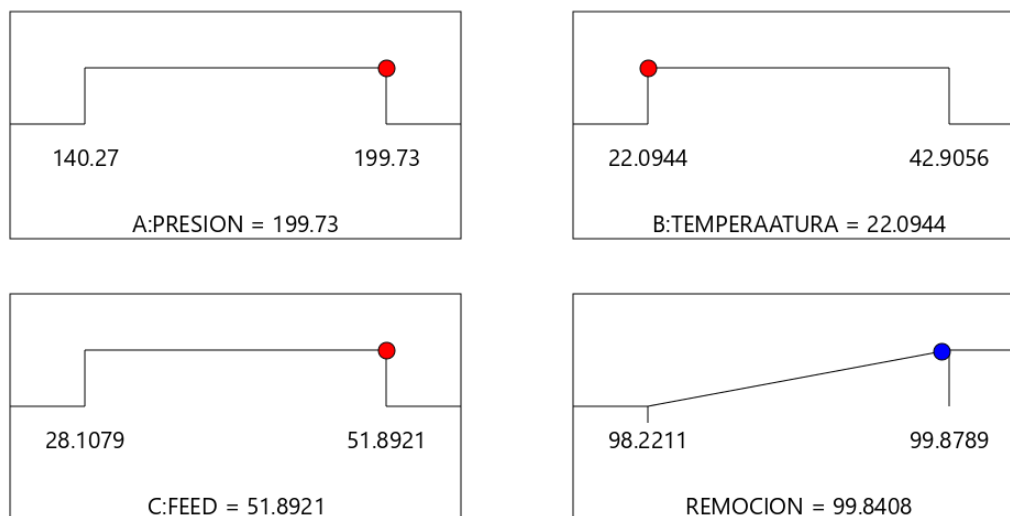
En la Figura 36 se puede observar el porcentaje de probabilidad normal representado frente al residual, donde los datos tienen una distribución normal sin patrón o tendencia diferente.



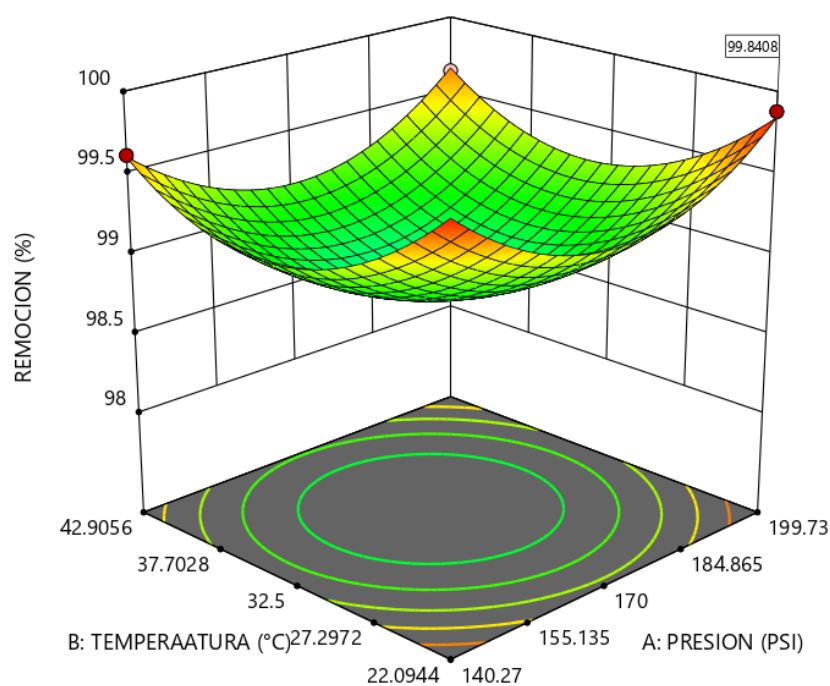
**Figura 36. Porcentaje de probabilidad normal Vs residual para la remoción del Ibuprofeno concentración alta – RO – GE-AG**

Para la optimización del modelo se maximizó el valor del porcentaje de Remoción con respecto a los factores: presión, temperatura y velocidad del flujo de alimentación;

obteniéndose 80 soluciones y de acuerdo con la deseabilidad los valores óptimos son los que se presentan en la Figura 37 y Figura 38.



**Figura 37. Valores de Optimación del modelo para la remoción del Ibuprofeno concentración alta – RO – GE-AG**



**Figura 38. Optimización del Modelo para la remoción del Ibuprofeno concentración alta – RO – GE-AG**

Con los datos de optimación del modelo, se confirmó que el porcentaje de remoción observado realizado por duplicado se encontraba dentro del rango predicho (Tabla 49), con un nivel de confianza del 95 %.

**Tabla 49. Confirmación del modelo para la remoción del Ibuprofeno concentración alta – RO – GE-AG**

Respuesta	Predicho Mean	Predicho Median	Observado	Std. Dev. Predicho	n	Std. Dev. Observado	95% PI low	95% PI high
REMOCION	99.8408	99.8408	99.7184	0.0797607	2	0.0117607	99.6331	100.019

De acuerdo con el modelo y su confirmación, el valor óptimo observado de remoción para el Ibuprofeno a una concentración de 1000 ppm (1000 mg/L) es del  $99.72 \pm 0.01$  %, con los siguientes parámetros de operación: 199.7 psi, 22.1 °C y 51.9 Hz (velocidad del flujo de alimentación). Este valor al ser comparado con otras investigaciones implica una repetibilidad aproximadamente del 1 %; por ejemplo, en una investigación que obtuvo remociones hasta del 98 % en agua simulada de una planta piloto, aunque con una concentración inicial de 10 ppm [161]. Sin embargo, otros estudios han demostrado que al utilizar UF y otras metodologías como pretratamiento a la RO los valores de remoción son superiores como es el caso de una PTAR que reportó remociones hasta del 99.9% utilizando pretratamiento [64]; o, por ejemplo, una planta piloto con agua simulada que al utilizar pretratamiento removió más del 99 % de Ibuprofeno con concentraciones iniciales entre 1.128 y 2.514 µg/L [162]. Al igual que con los diseños anteriores es de aclarar que, si bien estas concentraciones son diferentes a las trabajadas en el proyecto, no se encontraron estudios disponibles en la literatura científica que trabajen con concentraciones similares y por lo tanto se considera informativa esa comparación.

#### **5.4.6. Ibuprofeno – Alta Concentración (1000 ppm) – NF (Membrana GE – CK)**

Se realizaron 20 corridas por duplicado (Tabla 50), obteniendo un flux mínimo de 4.80 Lmh en la corrida N. 16, y un máximo de 14.03 Lmh en la corrida N. 9, ambos por debajo del rango típico de operación de la membrana. La máxima remoción fue de  $99.35 \pm 0.04$  % en la corrida N. 14.

**Tabla 50. Diseño Experimental, Ibuprofeno alta concentración – NF – Membrana GE-CK**

CORRIDA	A: PRESION (PSI)	B: TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	REMOCION (%)	DESVIACION ESTANDAR	FLUX (Lmh)
1	171.62	23.62	28.11	99.12	0.223	12.37
2	130.00	26.00	40.00	99.30	0.261	9.08
3	88.38	23.62	28.11	99.17	0.074	5.79
4	130.00	22.00	40.00	99.14	0.112	8.09
5	130.00	26.00	20.00	99.22	0.074	8.80
6	130.00	26.00	60.00	99.33	0.074	8.52
7	88.38	28.38	51.89	99.27	0.074	6.70
8	171.62	28.38	51.89	99.22	0.074	13.07
9	200.00	26.00	40.00	99.14	0.037	14.03
10	130.00	26.00	40.00	99.27	0.223	9.03
11	88.38	28.38	28.11	99.04	0.112	6.69
12	130.00	26.00	40.00	99.30	0.186	9.45

CORRIDA	A: PRESION (PSI)	B: TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	REMOCION (%)	DESVIACION ESTANDAR	FLUX (Lmh)
13	130.00	30.00	40.00	99.19	0.112	13.00
14	171.62	28.38	28.11	99.35	0.037	12.77
15	171.62	23.62	51.89	99.06	0.000	11.81
16	60.00	26.00	40.00	99.17	0.074	4.80
17	130.00	26.00	40.00	99.30	0.186	9.28
18	130.00	26.00	40.00	99.27	0.223	9.29
19	130.00	26.00	40.00	99.30	0.037	9.39
20	88.38	23.62	51.89	99.35	0.037	6.12

De acuerdo con el programa Design Expert el modelo sugerido para el diseño experimental fue un modelo cuadrático con un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) de 0.9799, ajustado de 0.9618 y predicho de 0.8611, una desviación estándar de los datos de 0.0183, una media de 99.23 y un coeficiente de variación de 0.0185 %.

En la Tabla 51 se presentan los datos del análisis de varianza (ANOVA), donde se determinó la significancia del modelo con un valor F-value de 54.2 y un p-value de  $< 0.0001$ . El valor de p-value  $< 0.05$  indicó que la velocidad del flujo de alimentación fue el termino más significativo del modelo sobre el proceso.

**Tabla 51. Análisis de Varianza para la remoción del Ibuprofeno, concentración alta, NF – GE-CK**

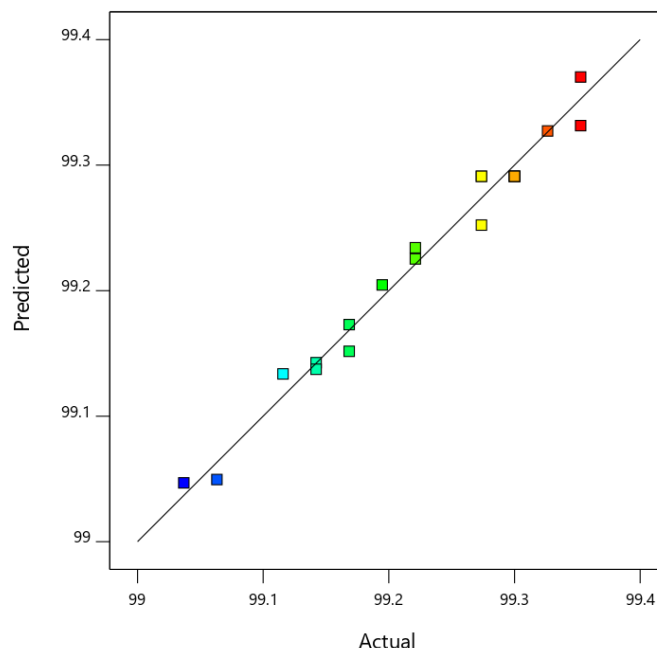
Factores del Modelo	Suma de cuadrados de los residuos	Grados de Libertad	Error cuadrático medio	F-value	p-value	Estatus
<b>Modelo</b>	0.1637	9	0.0182	54.2	$< 0.0001$	Significante
A: PRESION	0.0011	1	0.0011	3.31	0.0988	
B: TEMPERAATURA	0.0054	1	0.0054	16.23	0.0024	
C: FEED	0.0125	1	0.0125	37.38	0.0001	
AB	0.0458	1	0.0458	136.47	$< 0.0001$	
AC	0.0458	1	0.0458	136.47	$< 0.0001$	
BC	0.0001	1	0.0001	0.258	0.6225	
A <sup>2</sup>	0.032	1	0.032	95.37	$< 0.0001$	
B <sup>2</sup>	0.026	1	0.026	77.47	$< 0.0001$	
C <sup>2</sup>	0.0004	1	0.0004	1.19	0.3017	
<b>Residual</b>	0.0034	10	0.0003			
Lack of Fit	0.0024	5	0.0005	2.63	0.1557	No significante
Pure Error	0.0009	5	0.0002			
<b>Total</b>	0.167	19				

La ecuación del modelo para obtener el porcentaje de remoción del Ibuprofeno de acuerdo con el diseño experimental fue la siguiente:

$$REMOCION = 95.07193 - 0.006901 A + 0.304106 B + 0.028416 C + 0.000764 AB - 0.000153 AC - 0.000116 BC - 0.000027 A^2 - 0.007508 B^2 - 0.000037 C^2$$

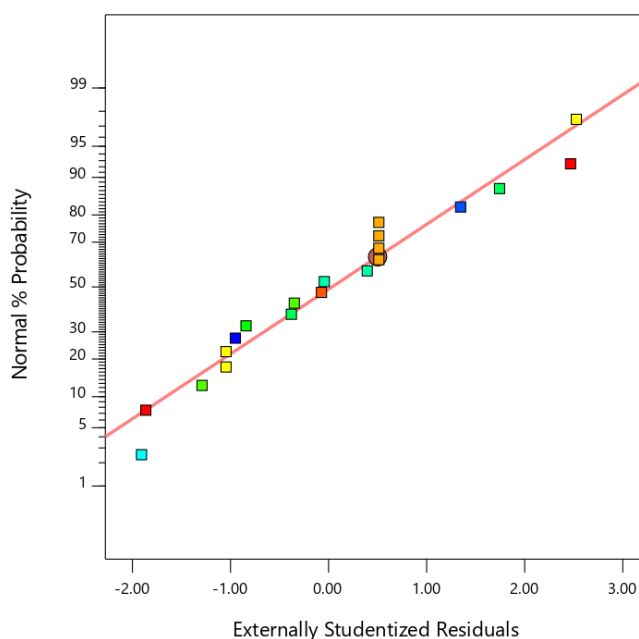
**Ecuación 14. Remoción del Ibuprofeno concentración alta– NF - Membrana GE – CK**

En la Figura 39 se puede observar la correlación entre las predicciones del modelo y los valores actuales, observándose que la mayoría de los puntos se encontraban cerca de la línea de ajuste. Por tal motivo, el modelo desarrollado puede considerarse adecuado para la predicción y optimización para la remoción del Ibuprofeno.



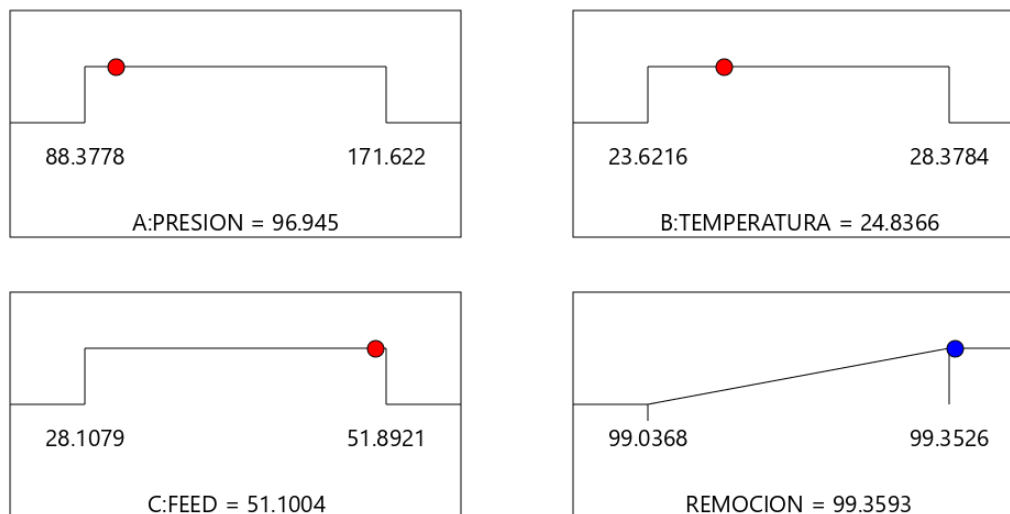
**Figura 39. Valores Predichos vs Actuales para la remoción del Ibuprofeno concentración alta – NF – GE-CK**

En la Figura 40 se puede observar el porcentaje de probabilidad normal representado frente al residual, donde los datos tienen una distribución normal sin patrón o tendencia diferente.

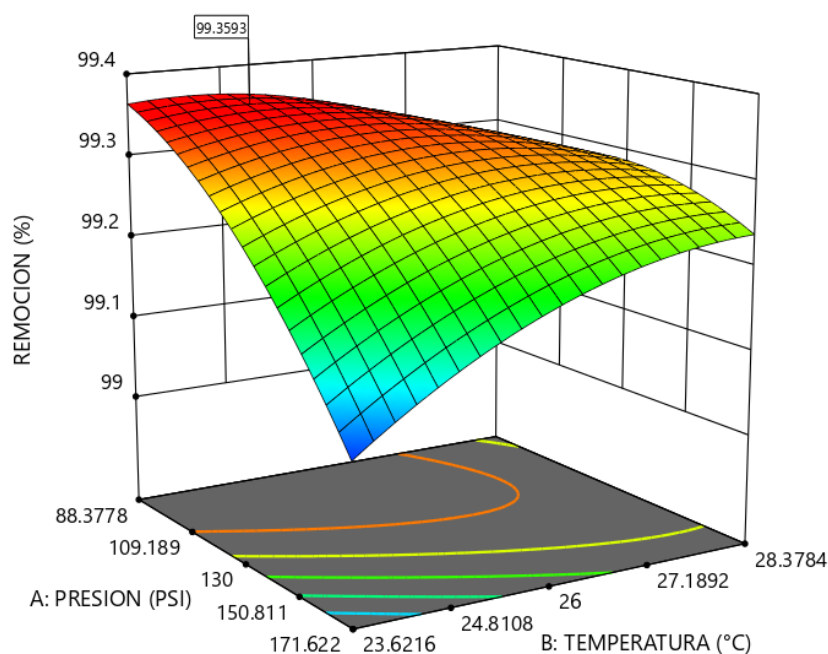


**Figura 40. Porcentaje de probabilidad normal Vs residual para la remoción del Ibuprofeno concentración alta – NF – GE-CK**

Para la optimización del modelo se maximizó el valor del porcentaje de remoción con respecto a los factores: presión, temperatura y velocidad del flujo de alimentación; obteniéndose 88 soluciones y de acuerdo con la deseabilidad los valores óptimos son los presentados en la Figura 41 y Figura 42.



**Figura 41. Valores de Optimación del modelo para la remoción del Ibuprofeno concentración alta – NF – GE-CK**



**Figura 42. Optimización del Modelo para la remoción del Ibuprofeno concentración alta – NF – GE-CK**

Con los datos de optimación del modelo, se confirmó que el porcentaje de remoción observado realizado por duplicado se encontraba dentro del rango predicho (Tabla 52), con un nivel de confianza del 95 %.

**Tabla 52. Confirmación del modelo para la remoción del Ibuprofeno concentración alta – NF – GE-CK**

Respuesta	Predicho Media	Predicho Mediana	Observado	Std. Dev. Predicho	n	Std. Dev. Observado	95% PI low	95% PI high
REMOCION	99.3593	99.3593	99.3781	0.0183642	2	0.0183642	99.325	99.4068

De acuerdo con el modelo y su confirmación, el valor óptimo observado de remoción para el Ibuprofeno a una concentración de 1000 ppm (1000 mg/L) es del  $99.38 \pm 0.02$  %, con los siguientes parámetros de operación: 96.9 psi, 24.9 °C y 51.1 Hz (velocidad del flujo de alimentación). Este valor al ser comparado con otras investigaciones implica una repetibilidad aproximadamente entre 1 % y 1.2 %; por ejemplo, se obtuvieron remociones superiores al 80.54 % [269], 98 % [270] y 99 % [271] en aguas simuladas, aunque con concentraciones iniciales de 0.1 µg/L, 2 µg/L y 750 µg/L respectivamente. Es de aclarar que, si bien estas concentraciones son diferentes a las trabajadas en el proyecto, no se encontraron estudios disponibles en la literatura científica que trabajen con concentraciones similares y por lo tanto se mencionan estas referencias con fines informativos.

Por otra parte, se pudo observar que la remoción del Ibuprofeno es más eficiente utilizando RO que NF en esta investigación, al igual que lo reportado por Australian Guidelines For Water Recycling donde se tiene una remoción entre el 50 % y 80 % utilizando NF y superior al 95 % con RO [267].

#### **5.4.7. Mezcla de Glifosato + Paraquat + Ibuprofeno – Alta Concentración (5000, 5000, 1000 ppm) – RO (Membrana GE – AG)**

Se realizaron 20 corridas por duplicado (Tabla 53), obteniendo un flux mínimo de 1.99 Lmh en la corrida N. 14. y máximo de 8.0 Lmh en la corrida N. 10, ambos por debajo del rango típico de operación establecido por la membrana. La máxima remoción del Paraquat fue del  $98.88 \pm 0.09$  % en la corrida N. 17, del Glifosato de  $98.45 \pm 0.23$  % en la corrida N. 18 y del Ibuprofeno del  $98.62 \pm 0.19$  % en la corrida N. 4.

**Tabla 53. Diseño Experimental, Mezcla alta concentración – RO – Membrana GE-AG**

COR.	A:PRESION (PSI)	B:TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	R. PAQ (%)	D. Std (%)	R. GLF (%)	D. Std (%)	R. IBU (%)	D. Std (%)	FLUX (Lmh)
1	140.27	42.91	51.89	98.28	0.139	95.24	0.125	98.12	0.372	5.92
2	120.00	32.50	40.00	98.20	0.146	95.36	0.217	97.69	0.447	3.59
3	140.27	22.09	28.11	98.52	0.120	97.66	0.027	98.22	0.521	3.19
4	199.73	22.09	28.11	98.25	0.142	95.81	0.081	98.62	0.186	3.25
5	199.73	42.91	51.89	98.47	0.124	95.53	0.092	98.04	0.335	7.81
6	170.00	32.50	40.00	98.62	0.112	98.33	0.071	95.22	0.521	5.30
7	170.00	32.50	20.00	98.42	0.127	95.74	0.103	97.62	0.335	5.39
8	170.00	32.50	40.00	98.61	0.112	98.29	0.049	94.91	0.670	5.63
9	199.73	22.09	51.89	97.80	0.180	96.14	0.125	97.30	0.633	3.51
10	199.73	42.91	28.11	98.34	0.135	95.05	0.016	98.06	0.372	8.00
11	220.00	32.50	40.00	98.11	0.154	93.93	0.299	98.01	0.521	6.12
12	170.00	32.50	40.00	98.63	0.112	98.22	0.136	95.12	0.223	5.36

COR.	A:PRESION (PSI)	B:TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	R. PAQ (%)	D. Std (%)	R. GLF (%)	D. Std (%)	R. IBU (%)	D. Std (%)	FLUX (Lmh)
13	170.00	32.50	40.00	98.61	0.112	97.15	0.141	95.14	0.558	5.33
14	140.27	22.09	51.89	97.68	0.187	96.52	0.277	98.51	0.707	1.99
15	140.27	42.91	28.11	98.59	0.116	94.54	0.114	97.85	0.521	4.98
16	170.00	32.50	40.00	98.57	0.116	97.97	0.098	94.85	0.521	5.29
17	170.00	50.00	40.00	98.88	0.094	97.23	0.092	98.01	0.447	6.70
18	170.00	15.00	40.00	98.29	0.139	98.45	0.233	98.06	0.595	3.65
19	170.00	32.50	60.00	97.88	0.172	95.52	0.358	97.98	0.261	5.80
20	170.00	32.50	40.00	98.59	0.116	98.34	0.027	95.22	0.372	5.24

PAQ: Paraquat, GLF: Glifosato, IBU: Ibuprofeno

De acuerdo con el programa Design Expert el modelo sugerido para el diseño experimental fue un modelo cuadrático en la remoción del Paraquat con un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) de 0.9953, ajustado de 0.9911 y predicho de 0.9731, una desviación estándar de los datos de 0.0294, una media de 98.37 y un coeficiente de variación de 0.0299 %. Para la remoción del Glifosato el modelo sugerido fue cuadrático con un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) de 0.9464, ajustado de 0.8992 y predicho de 0.7428, una desviación estándar de los datos de 0.4612, una media de 96.55 y un coeficiente de variación de 0.4777 %. Para la remoción del Ibuprofeno también fue un modelo cuadrático con un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) de 0.9839, ajustado de 0.9694 y predicho de 0.8895, una desviación estándar de los datos de 0.2462, una media de 97.13 y un coeficiente de variación de 0.2535 %.

En la Tabla 54, Tabla 55 y Tabla 56 se presentan los datos del análisis de varianza (ANOVA), donde se determinó la significancia de cada modelo: un valor F-value de 235.3 y un p-value de  $< 0.0001$ , para el Paraquat; 19.62 y  $< 0.0001$ , para el Glifosato; y 67.94 y  $< 0.0001$ , para el Ibuprofeno. Los valores de p-value  $< 0.05$  indicaron que la temperatura y la velocidad del flujo de alimentación fueron los términos más significativos del modelo sobre el proceso para la remoción del Paraquat; y la temperatura para el Glifosato y el Ibuprofeno.

**Tabla 54. Análisis de Varianza para la remoción del Paraquat – Mezcla, concentración alta, RO – GE-AG**

Factores del Modelo	Suma de cuadrados de los residuos	Grados de Libertad	Error cuadrático medio	F-value	p-value	Estatus
<b>Modelo</b>	1.83	9	0.2036	235.3	$< 0.0001$	Significante
A:PRESION	0.0091	1	0.0091	10.49	0.0089	
B:TEMPERATURA	0.4333	1	0.4333	500.59	$< 0.0001$	
C:FEED	0.4131	1	0.4131	477.27	$< 0.0001$	
AB	0.0012	1	0.0012	1.39	0.2658	
AC	0.0871	1	0.0871	100.68	$< 0.0001$	
BC	0.1542	1	0.1542	178.14	$< 0.0001$	
A <sup>2</sup>	0.3998	1	0.3998	461.89	$< 0.0001$	
B <sup>2</sup>	0.0031	1	0.0031	3.62	0.0864	
C <sup>2</sup>	0.4043	1	0.4043	467.1	$< 0.0001$	
<b>Residual</b>	0.0087	10	0.0009			
Lack of Fit	0.006	5	0.0012	2.25	0.1974	No significante
Pure Error	0.0027	5	0.0005			



Factores del Modelo	Suma de cuadrados de los residuos	Grados de Libertad	Error cuadrático medio	F-value	p-value	Estatus
<b>Total</b>	1.84	19				

**Tabla 55. Análisis de Varianza para la remoción del Glifosato – Mezcla, concentración alta, RO – GE-AG**

Factores del Modelo	Suma de cuadrados de los residuos	Grados de Libertad	Error cuadrático medio	F-value	p-value	Estatus
<b>Modelo</b>	37.56	9	4.17	19.62	< 0.0001	Significante
A:PRESION	1.08	1	1.08	5.1	0.0475	
B:TEMPERAATURA	4.5	1	4.5	21.15	0.001	
C:FEED	0	1	0	0.0001	0.9943	
AB	1.16	1	1.16	5.43	0.042	
AC	0.1982	1	0.1982	0.9316	0.3572	
BC	0.4904	1	0.4904	2.31	0.1599	
A <sup>2</sup>	21.68	1	21.68	101.94	< 0.0001	
B <sup>2</sup>	0.1351	1	0.1351	0.635	0.4441	
C <sup>2</sup>	11.11	1	11.11	52.21	< 0.0001	
<b>Residual</b>	2.13	10	0.2127			
Lack of Fit	1.07	5	0.2136	1.01	0.4962	No significante
Pure Error	1.06	5	0.2118			
<b>Total</b>	39.69	19				

**Tabla 56. Análisis de Varianza para la remoción del Ibuprofeno – Mezcla, concentración alta, RO – GE-AG**

Factores del Modelo	Suma de cuadrados de los residuos	Grados de Libertad	Error cuadrático medio	F-value	p-value	Estatus
<b>Modelo</b>	37.05	9	4.12	67.94	< 0.0001	Significante
A:PRESION	0.0017	1	0.0017	0.0283	0.8697	
B:TEMPERAATURA	0.0326	1	0.0326	0.5383	0.48	
C:FEED	0.0021	1	0.0021	0.0349	0.8556	
AB	0.1122	1	0.1122	1.85	0.2035	
AC	0.4488	1	0.4488	7.41	0.0215	
BC	0.1994	1	0.1994	3.29	0.0997	
A <sup>2</sup>	14.02	1	14.02	231.29	< 0.0001	
B <sup>2</sup>	15.93	1	15.93	262.84	< 0.0001	
C <sup>2</sup>	13.49	1	13.49	222.64	< 0.0001	
<b>Residual</b>	0.606	10	0.0606			
Lack of Fit	0.4789	5	0.0958	3.77	0.0858	No significante
Pure Error	0.1271	5	0.0254			
<b>Total</b>	37.66	19				

Las ecuaciones de cada modelo para obtener el porcentaje de remoción del Paraquat, Glifosato e Ibuprofeno de acuerdo con el diseño experimental fueron las siguientes:

$$REMOCION_p = 94.9798 + 0.050104 A - 0.025646 B - 0.006522 C + 0.00004 AB + 0.000295 AC + 0.001122 BC - 0.000188 A^2 - 0.000136 B^2 - 0.001184 C^2$$

**Ecuación 15. Remoción del Paraquat – Mezcla concentración alta – RO - Membrana GE – AG**

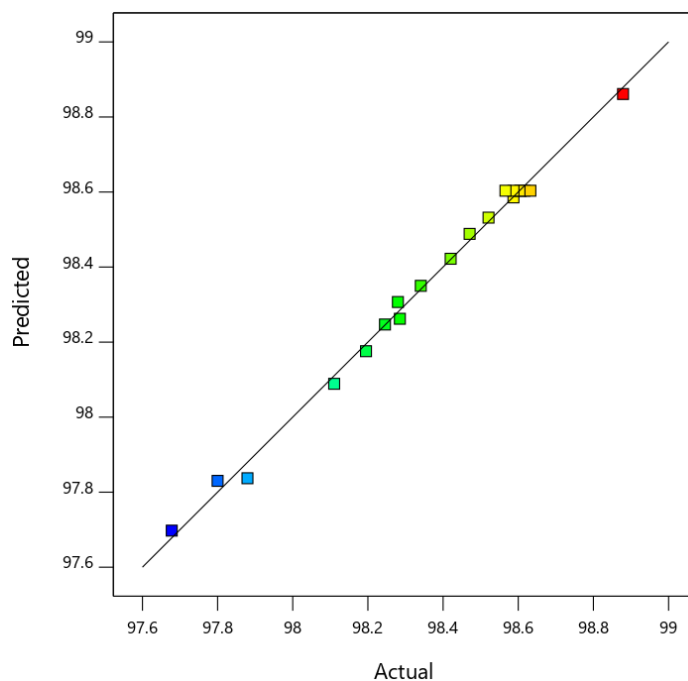
$$REMOCION_G = 62.89413 + 0.40464 A - 0.285915 B + 0.35581 C + 0.001228 AB + 0.000445 AC + 0.002001 BC - 0.001388 A^2 - 0.000894 B^2 - 0.006207 C^2$$

**Ecuación 16. Remoción del Glifosato– Mezcla concentración alta – RO - Membrana GE – AG**

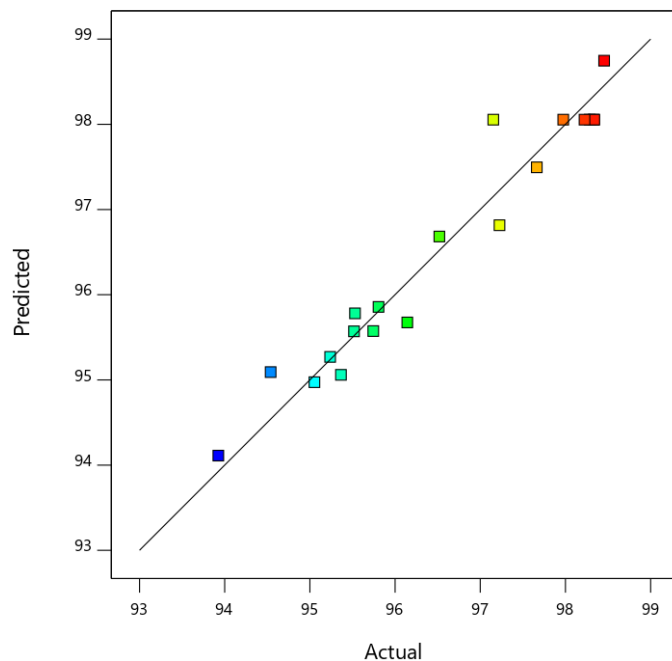
$$REMOCION_I = 148.001 - 0.36538 A - 0.751943 B - 0.475986 C + 0.000383 AB - 0.00067 AC + 0.001276 BC + 0.001116 A^2 + 0.00971 B^2 + 0.006842 C^2$$

**Ecuación 17. Remoción del Ibuprofeno– Mezcla concentración alta – RO - Membrana GE – AG**

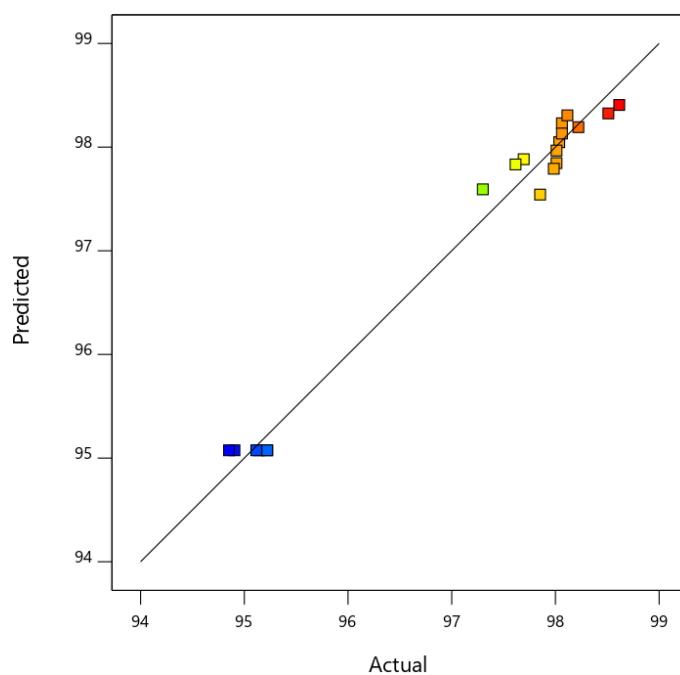
En la Figura 44, Figura 45, Figura 45; se puede observar la correlación entre las predicciones de los modelos y los valores actuales, observándose que la mayoría de los puntos se encontraban cerca de la línea de ajuste. Por tal motivo, los modelos desarrollados pueden considerarse adecuados para la predicción y optimización para la remoción del Paraquat, Glifosato e Ibuprofeno.



**Figura 43. Valores Predichos vs Actuales para la remoción del Paraquat de la Mezcla concentración alta – RO – GE-AG**



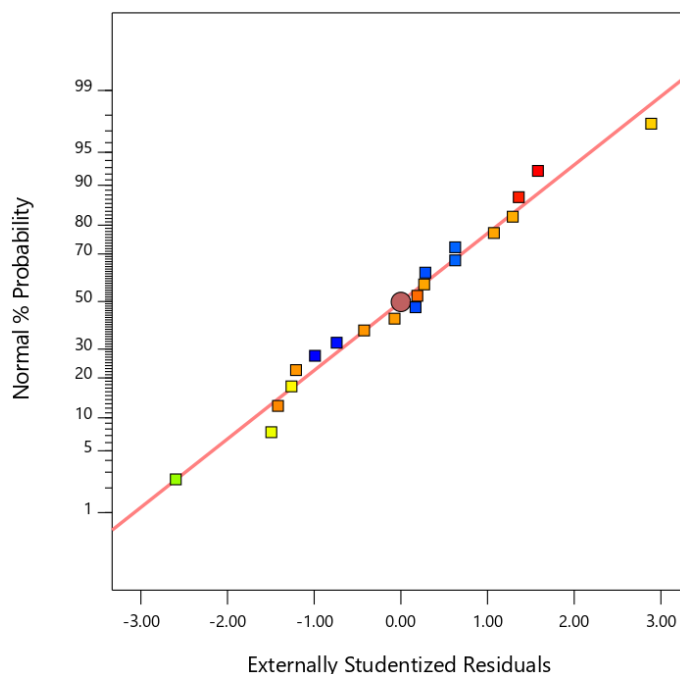
**Figura 44. Valores Predichos vs Actuales para la remoción del Glifosato de la Mezcla concentración alta – RO – GE-AG**



**Figura 45. Valores Predichos vs Actuales para la remoción del Ibuprofeno de la Mezcla concentración alta – RO – GE-AG**

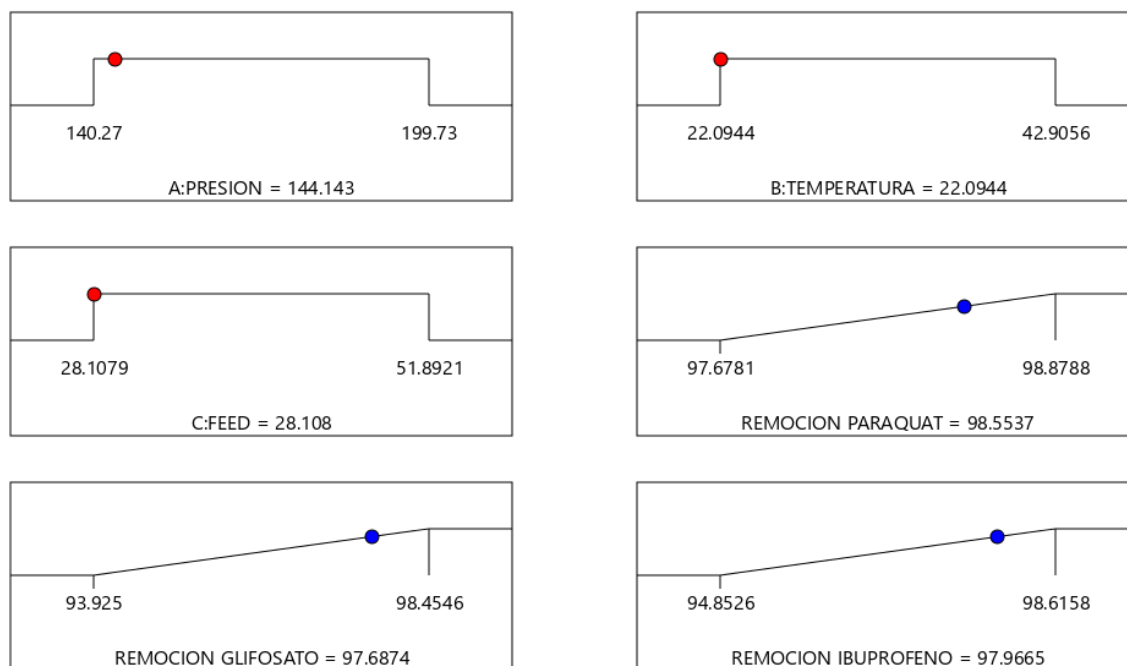
En la Figura 46, Figura 47, Figura 48; se puede observar el porcentaje de probabilidad normal de cada uno de los contaminantes en la mezcla, representado frente al residual, donde los datos tienen una distribución normal sin patrón o tendencia diferente.



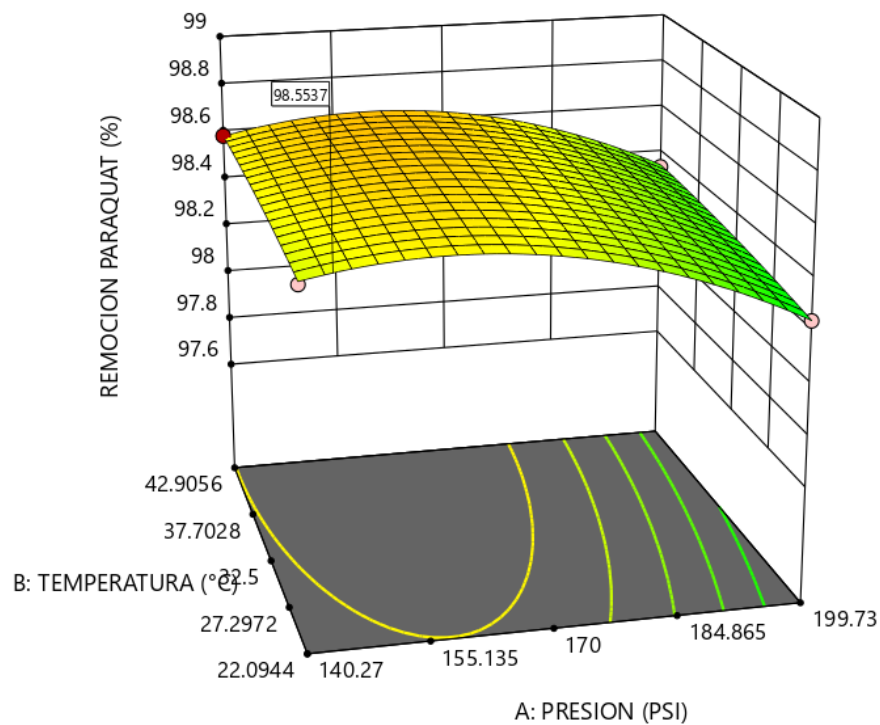


**Figura 48. Porcentaje de probabilidad normal Vs residual para la remoción del Ibuprofeno de la Mezcla concentración alta – RO – GE-AG**

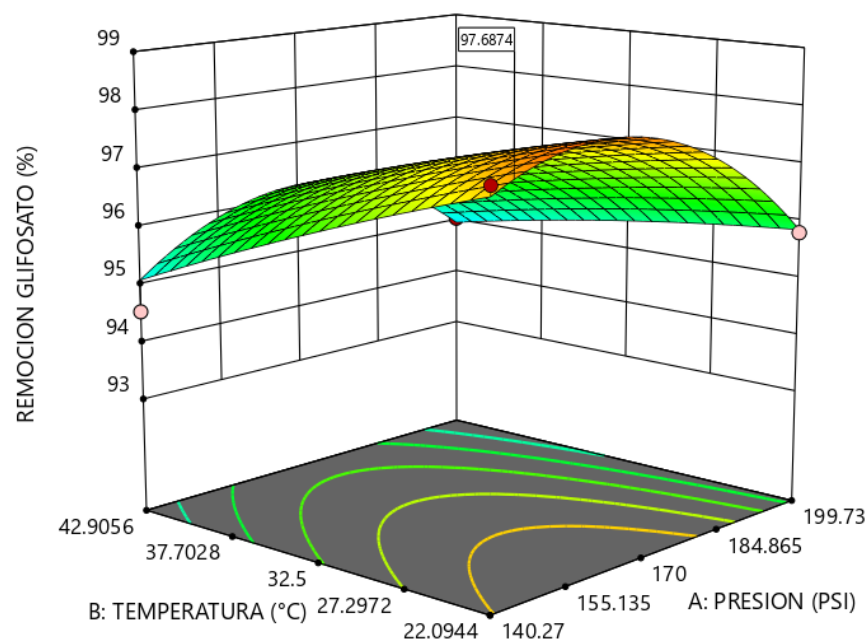
Para la optimización del modelo se maximizó el valor del porcentaje de remoción del Paraquat, Glifosato e Ibuprofeno con respecto a los factores: presión, temperatura y velocidad del flujo de alimentación; obteniéndose 55 soluciones y de acuerdo con la deseabilidad los valores óptimos son los que se observan en la Figura 49, Figura 50, Figura 51 y Figura 52.



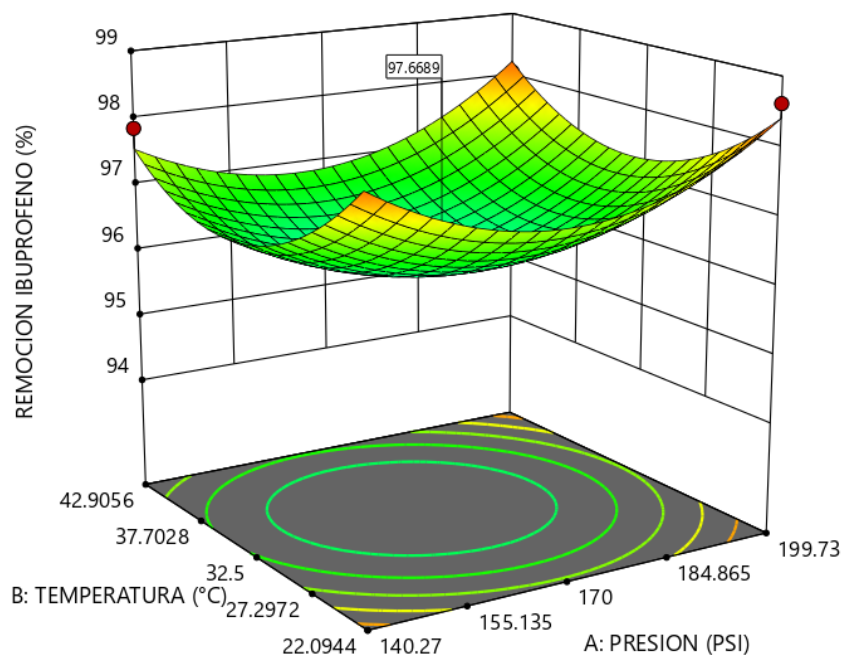
**Figura 49. Valores de Optimación del modelo para la remoción de la Mezcla concentración alta – RO – GE-AG**



**Figura 50. Optimización del Modelo para la remoción del Paraquat de la Mezcla concentración alta – RO – GE-AG**



**Figura 51. Optimización del Modelo para la remoción del Glifosato de la Mezcla concentración alta – RO – GE-AG**



**Figura 52. Optimización del Modelo para la remoción del Ibuprofeno de la Mezcla concentración alta – RO – GE-AG**

Con los datos de optimación del modelo, se confirmó que los porcentajes de remoción observados realizados por duplicado se encontraban dentro del rango predicho (Tabla 57), con un nivel de confianza del 95 %.

**Tabla 57. Confirmación del modelo para la remoción de la Mezcla concentración alta – RO – GE-AG**

Respuesta	Predicho Media	Predicho Mediana	Observado	Std Dev Predicho	n	Std Dev Observado	95% PI low	95% PI high
REMOCION PARAQUAT	98.5775	98.5775	98.5453	0.0291008	2	0.021101	98.5127	98.6423
REMOCION GLIFOSATO	97.9116	97.9116	97.0358	0.456206	2	0.042620	96.8951	98.9281
REMOCION IBUPROFENO	97.6689	97.6689	97.6882	0.243508	2	0.024350	97.1263	98.2115

De acuerdo con el modelo y su confirmación, los valores óptimos observados de remoción para el Paraquat, Glifosato e Ibuprofeno, son:  $98.54 \pm 0.02$  %,  $97.04 \pm 0.04$  % y  $97.69 \pm 0.02$  % respectivamente; utilizando los siguientes parámetros de operación: 144.1 psi, 22.1 °C y 28.1 Hz (velocidad del flujo de alimentación). Cabe resaltar, que estos resultados se encuentran por debajo de los valores obtenidos en el diseño individual de cada uno de los CEs estudiados, ya que la interacción entre ellos puede estar afectando la remoción, sin embargo, no es posible compararlos con otros estudios ya la literatura científica no reporta información en cuanto a la remoción de la mezcla entre ellos.

#### 5.4.8. Mezcla de Glifosato + Paraquat + Ibuprofeno – Alta Concentración (5000, 5000, 1000 ppm) – NF (Membrana GE – CK)

Se realizaron 20 corridas por duplicado (Tabla 58), obteniendo un flux mínimo de 0.97 Lmh en la corrida N. 14. y máximo de 3.84 Lmh en la corrida N. 8, ambos por debajo del rango típico de operación establecido por la membrana. La máxima remoción del Paraquat fue del  $99.19 \pm 0.60$  % en la corrida N. 20, del Glifosato de  $98.39 \pm 0.22$  % en la corrida N. 17 y del Ibuprofeno del  $97.45 \pm 0.29$  % en la corrida N. 10.

**Tabla 58. Diseño Experimental, Mezcla alta concentración – NF – Membrana GE-CK**

COR.	A:PRESION (PSI)	B:TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	R. PAQ (%)	D. Std	R. GLF (%)	D. Std	R. IBU (%)	D. Std	FLUX (Lmh)
1	171.62	23.62	51.89	99.08	0.491	98.11	0.065	96.59	0.484	3.05
2	130.00	26.00	40.00	99.00	0.415	98.24	0.022	97.21	0.112	2.37
3	171.62	28.38	51.89	99.11	0.475	98.08	0.005	96.17	0.112	3.49
4	130.00	26.00	60.00	98.84	0.337	98.20	0.049	96.30	0.223	2.34
5	130.00	26.00	40.00	99.02	0.504	98.30	0.081	97.13	0.223	2.33
6	88.38	23.62	51.89	98.97	0.431	97.72	0.027	96.41	0.670	1.14
7	171.62	23.62	28.11	99.12	0.597	97.76	0.434	96.72	0.074	3.02
8	200.00	26.00	40.00	99.11	0.480	97.58	0.016	97.11	0.261	3.84
9	130.00	30.00	40.00	99.10	0.454	97.79	0.125	96.74	0.037	2.31
10	130.00	26.00	40.00	99.01	0.422	98.30	0.114	97.45	0.298	2.32
11	130.00	22.00	40.00	99.11	0.592	97.96	0.087	95.39	0.484	2.12
12	130.00	26.00	20.00	98.98	0.451	97.56	0.065	97.11	0.037	2.49
13	88.38	28.38	51.89	99.11	0.647	97.80	0.168	96.56	0.521	1.41
14	88.38	23.62	28.11	99.12	0.576	97.91	0.081	95.47	0.223	0.97
15	60.00	26.00	40.00	99.17	0.550	97.66	0.016	97.29	0.149	1.39
16	130.00	26.00	40.00	99.04	0.432	98.27	0.054	97.00	0.409	2.30
17	130.00	26.00	40.00	99.03	0.476	98.39	0.223	96.87	0.670	2.29
18	171.62	28.38	28.11	98.97	0.401	97.15	0.119	97.21	0.261	3.07
19	130.00	26.00	40.00	99.04	0.455	98.27	0.076	97.21	0.112	2.28
20	88.38	28.38	28.11	99.19	0.607	97.61	0.027	96.98	0.298	1.25

PAQ: Paraquat, GLF: Glifosato, IBU: Ibuprofeno

De acuerdo con el programa Design Expert el modelo sugerido para el diseño experimental fue un modelo cuadrático en la remoción del Paraquat con un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) de 0.9240, ajustado de 0.8556 y predicho de 0.4813, una desviación estándar de los datos de 0.0309, una media de 99.06 y un coeficiente de variación de 0.0312 %. Para la remoción del Glifosato el modelo sugerido por el programa fue cuadrático con un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) de 0.9834, ajustado de 0.9685 y predicho de 0.9107, una desviación estándar de los datos de 0.0590, una media de 97.63 y un coeficiente de variación de 0.0603 %. Para la remoción del Ibuprofeno también fue un modelo cuadrático con un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) de 0.9015, ajustado de 0.8129 y predicho de 0.4393, una desviación estándar de los datos de 0.2466, una media de 97.75 y un coeficiente de variación de 0.2549 %.



En la Tabla 59, Tabla 60, y Tabla 61 se presentan los datos del análisis de varianza (ANOVA), donde se determinó la significancia de cada modelo: un valor F-value de 13.51 y un p-value de 0.0002, para el Paraquat; 65.94 y  $< 0.0001$ , para el Glifosato; y 10.17 y 0.0006, para el Ibuprofeno. Los valores de p-value  $< 0.05$  indicaron que la presión fue el término más significativo del modelo sobre el proceso para la remoción del Paraquat; y la temperatura para el Glifosato y el Ibuprofeno.

**Tabla 59. Análisis de Varianza para la remoción del Paraquat – Mezcla concentración alta, NF – GE-CK**

Factores del Modelo	Suma de cuadrados de los residuos	Grados de Libertad	Error cuadrático medio	F-value	p-value	Estatus
<b>Modelo</b>	0.1165	9	0.0129	13.51	0.0002	Significante
A:PRESION	0.0038	1	0.0038	3.94	0.0751	
B:TEMPERAATURA	0.0006	1	0.0006	0.6344	0.4442	
C:FEED	0.0100	1	0.0100	10.44	0.0090	
AB	0.0129	1	0.0129	13.44	0.0043	
AC	0.0133	1	0.0133	13.88	0.0039	
BC	0.0073	1	0.0073	7.64	0.0200	
A <sup>2</sup>	0.0319	1	0.0319	33.34	0.0002	
B <sup>2</sup>	0.0176	1	0.0176	18.42	0.0016	
C <sup>2</sup>	0.0152	1	0.0152	15.82	0.0026	
<b>Residual</b>	0.0096	10	0.0010			
Lack of Fit	0.0080	5	0.0016	4.98	0.0513	No Significante
Pure Error	0.0016	5	0.0003			
<b>Total</b>	0.1261	19				

**Tabla 60. Análisis de Varianza para la remoción del Glifosato – Mezcla concentración alta, NF – GE-CK**

Factores del Modelo	Suma de cuadrados de los residuos	Grados de Libertad	Error cuadrático medio	F-value	p-value	Estatus
<b>Modelo</b>	2.07	9	0.2296	65.94	$< 0.0001$	Significante
A:PRESION	0.0003	1	0.0003	0.0858	0.7756	
B:TEMPERAATURA	0.0963	1	0.0963	27.64	0.0004	
C:FEED	0.4066	1	0.4066	116.77	$< 0.0001$	
AB	0.0227	1	0.0227	6.52	0.0287	
AC	0.2042	1	0.2042	58.66	$< 0.0001$	
BC	0.1142	1	0.1142	32.8	0.0002	
A <sup>2</sup>	0.8182	1	0.8182	234.99	$< 0.0001$	
B <sup>2</sup>	0.3158	1	0.3158	90.69	$< 0.0001$	
C <sup>2</sup>	0.3043	1	0.3043	87.39	$< 0.0001$	
<b>Residual</b>	0.0348	10	0.0035			
Lack of Fit	0.0212	5	0.0042	1.56	0.3186	No significativo
Pure Error	0.0136	5	0.0027			
<b>Total</b>	2.1	19				

**Tabla 61. Análisis de Varianza para la remoción del Ibuprofeno – Mezcla concentración alta, NF – GE-CK**

Factores del Modelo	Suma de cuadrados de los residuos	Grados de Libertad	Error cuadrático medio	F-value	p-value	Estatus
<b>Modelo</b>	5.57	9	0.6186	10.17	0.0006	Significante
A:PRESION	0.0689	1	0.0689	1.13	0.3122	
B:TEMPERAATURA	1.19	1	1.19	19.50	0.0013	
C:FEED	0.2957	1	0.2957	4.86	0.0520	
AB	0.3157	1	0.3157	5.19	0.0459	
AC	0.3585	1	0.3585	5.90	0.0356	
BC	0.6422	1	0.6422	10.56	0.0087	
A <sup>2</sup>	0.0005	1	0.0005	0.0079	0.9310	
B <sup>2</sup>	2.38	1	2.38	39.15	< 0.0001	
C <sup>2</sup>	0.4709	1	0.4709	7.75	0.0194	
<b>Residual</b>	0.6081	10	0.0608			
Lack of Fit	0.4143	5	0.0829	2.14	0.2120	No Significante
Pure Error	0.1938	5	0.0388			
<b>Total</b>	6.18	19				

Las ecuaciones de cada modelo para obtener el porcentaje de remoción del Paraquat, Glifosato e Ibuprofeno de acuerdo con el diseño experimental fueron las siguientes:

$$REMOCION_P = 103.53578 - 0.000225 A - 0.308909 B - 0.022441 C - 0.000405 AB + 0.000082 AC + 0.001069 BC + 0.000027 A^2 + 0.006185 B^2 - 0.000229 C^2$$

**Ecuación 18. Remoción del Paraquat – Mezcla concentración alta – NF - Membrana GE – CK**

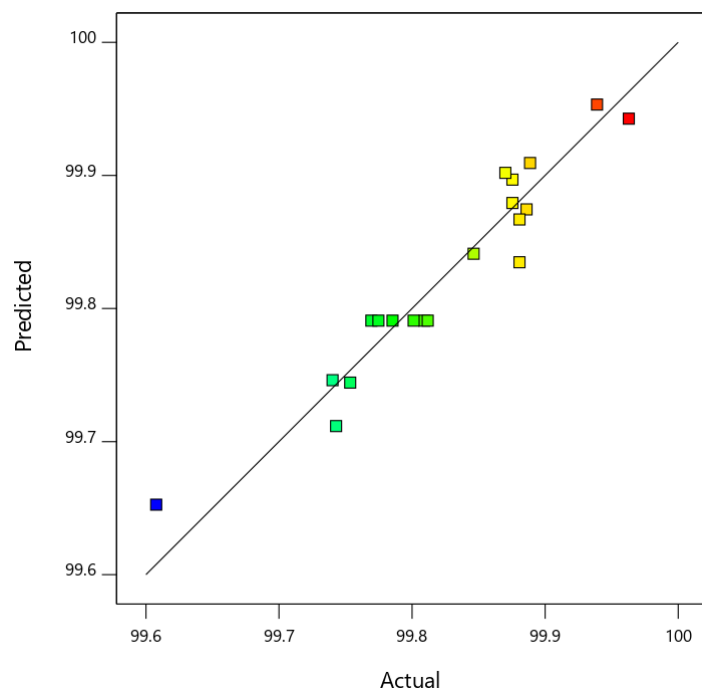
$$REMOCION_G = 81.24444 + 0.036724 A + 1.22635 B - 0.055087 C - 0.000538 AB + 0.000323 AC + 0.004224 BC - 0.000138 A^2 - 0.026167 B^2 - 0.001027 C^2$$

**Ecuación 19. Remoción del Glifosato – Mezcla concentración alta – NF - Membrana GE – CK**

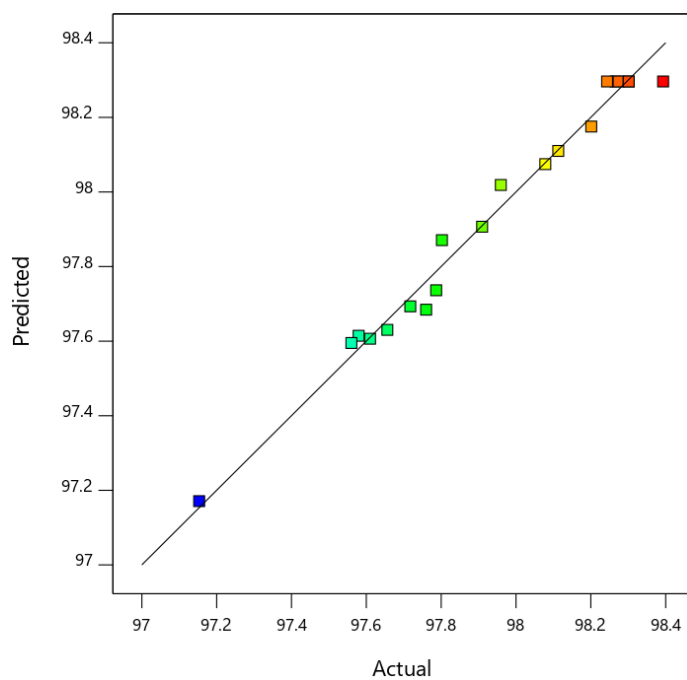
$$REMOCION_I = 24.10783 + 0.071851 A + 4.52160 B + 0.405923 C - 0.002007 AB - 0.000428 AC - 0.010017 BC - 0.0000032705 A^2 - 0.071850 B^2 - 0.001278 C^2$$

**Ecuación 20. Remoción del Ibuprofeno – Mezcla concentración alta – NF - Membrana GE – CK**

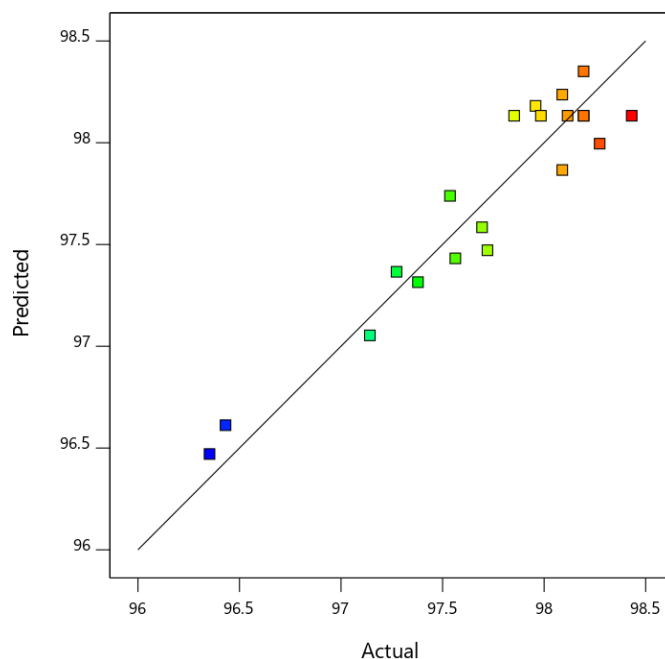
En la Figura 53, Figura 54, Figura 55; se puede observar la correlación entre las predicciones de los modelos y los valores actuales, observándose que la mayoría de los puntos se encontraban cerca de la línea de ajuste. Por tal motivo, los modelos desarrollado pueden considerarse adecuados para la predicción y optimización para la remoción del Paraquat, Glifosato e Ibuprofeno.



**Figura 53. Valores Predichos vs Actuales para la remoción del Paraquat de la Mezcla concentración alta – NF – GE-CK**

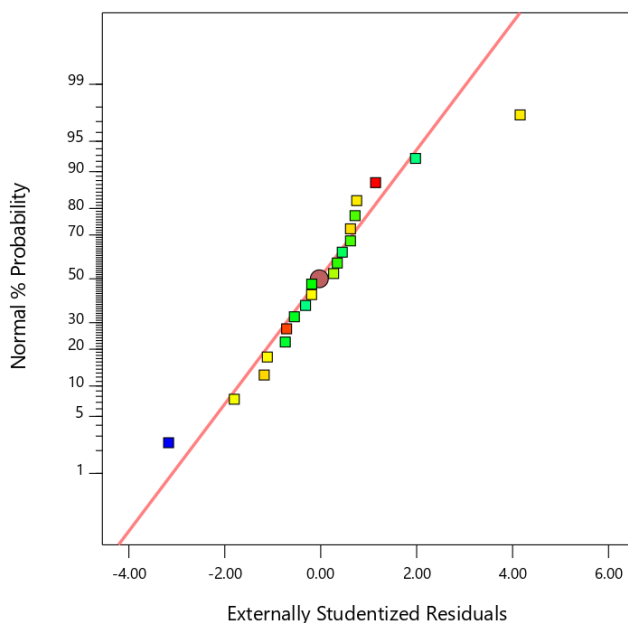


**Figura 54. Valores Predichos vs Actuales para la remoción del Glifosato de la Mezcla concentración alta – NF – GE-CK**

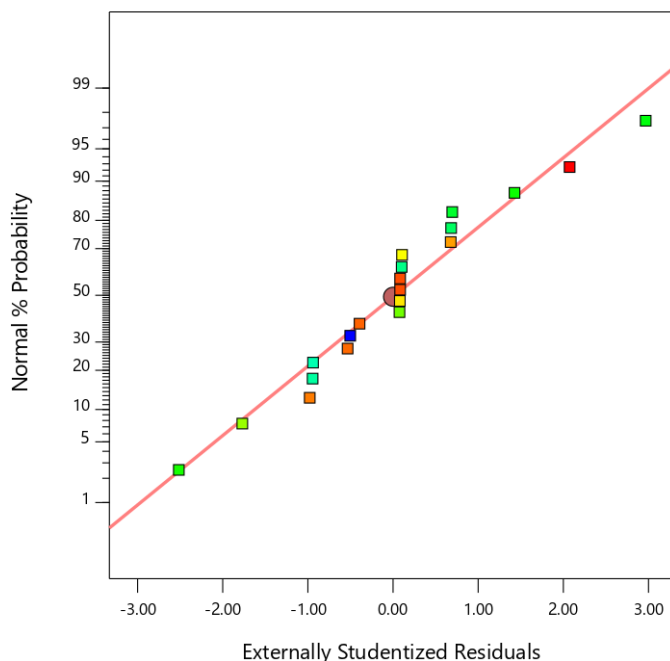


**Figura 55. Valores Predichos vs Actuales para la remoción del Ibuprofeno de la Mezcla concentración alta – NF – GE-CK**

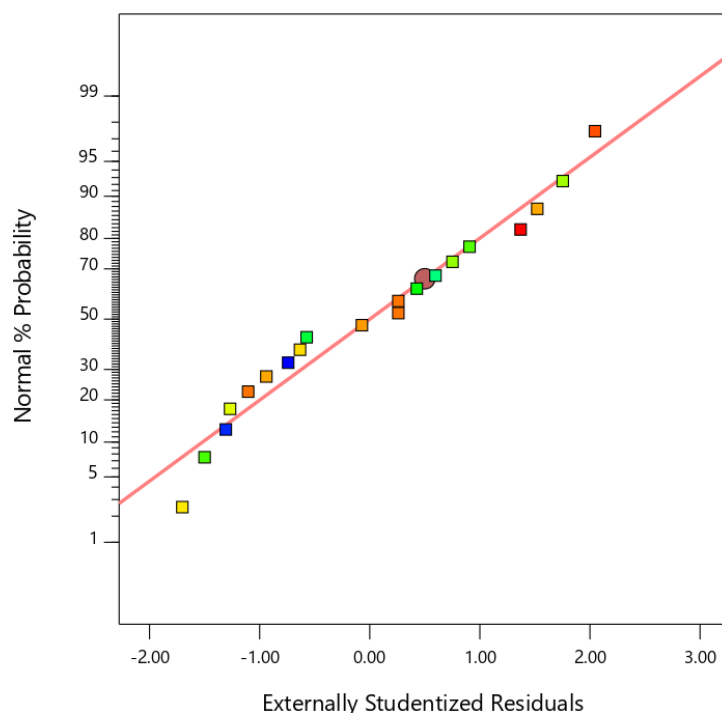
En la Figura 56, Figura 57, Figura 58; se puede observar el porcentaje de probabilidad normal de cada uno de los contaminantes en la mezcla, representado frente al residual, donde los datos tienen una distribución normal sin patrón o tendencia diferente.



**Figura 56. Porcentaje de probabilidad normal Vs residual para la remoción del Paraquat de la Mezcla concentración alta – NF – GE-CK**

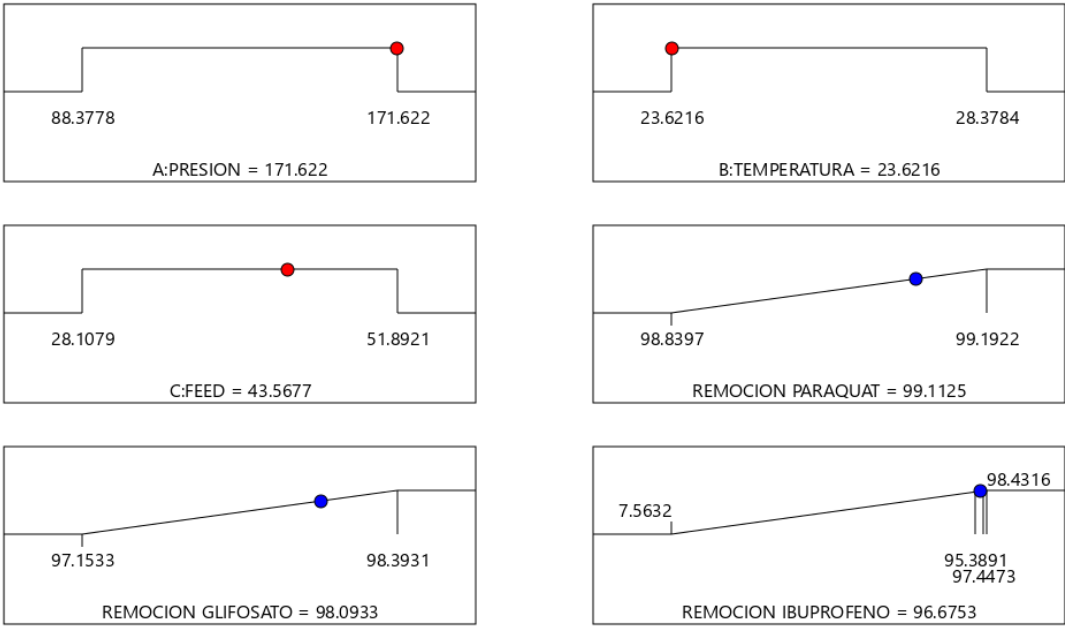


**Figura 57. Porcentaje de probabilidad normal Vs residual para la remoción del Glifosato de la Mezcla concentración alta – NF – GE-CK**

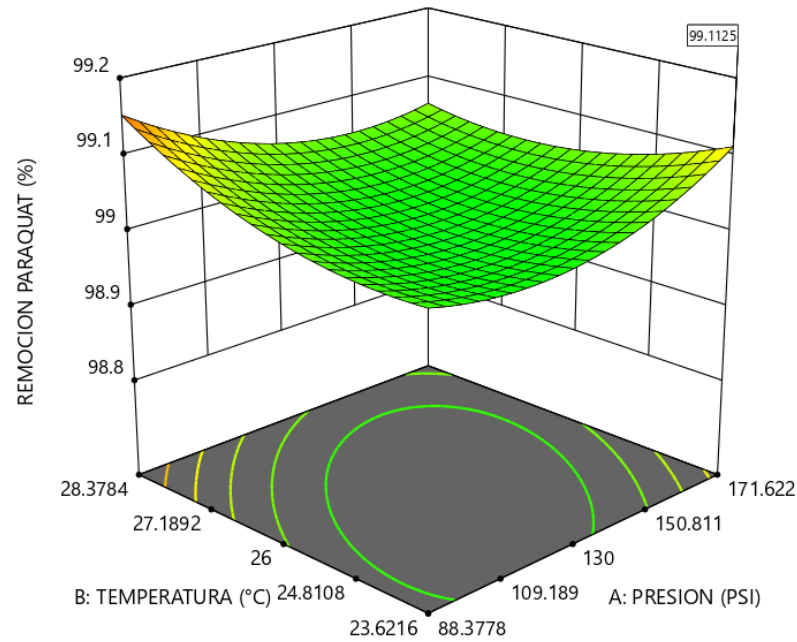


**Figura 58. Porcentaje de probabilidad normal Vs residual para la remoción del Ibuprofeno de la Mezcla concentración alta – NF – GE-CK**

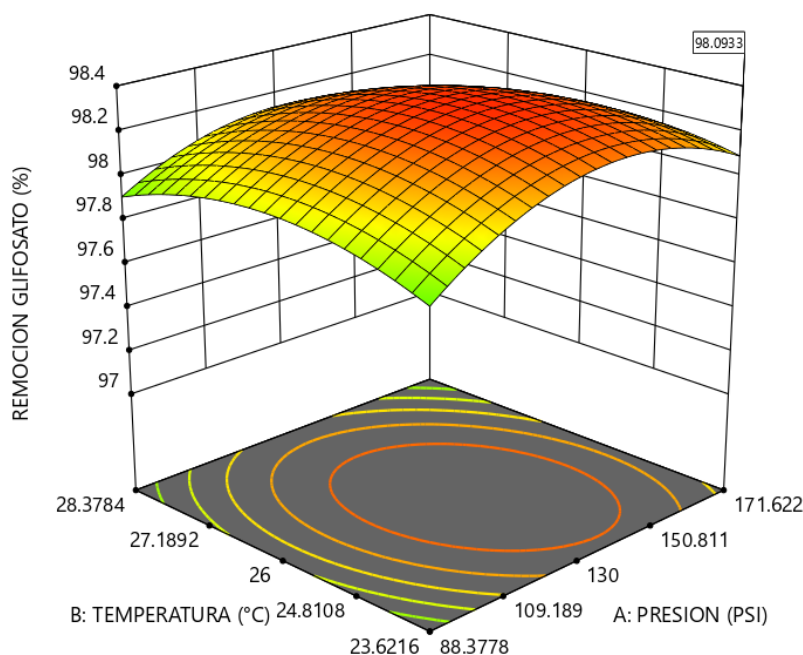
Para la optimización del modelo se maximizó el valor del porcentaje de remoción del Paraquat, Glifosato e Ibuprofeno con respecto a los factores: presión, temperatura y velocidad del flujo de alimentación; obteniéndose 10 soluciones y de acuerdo con la deseabilidad los valores óptimos son los que se observan en la Figura 59, Figura 60, Figura 61, y Figura 62.



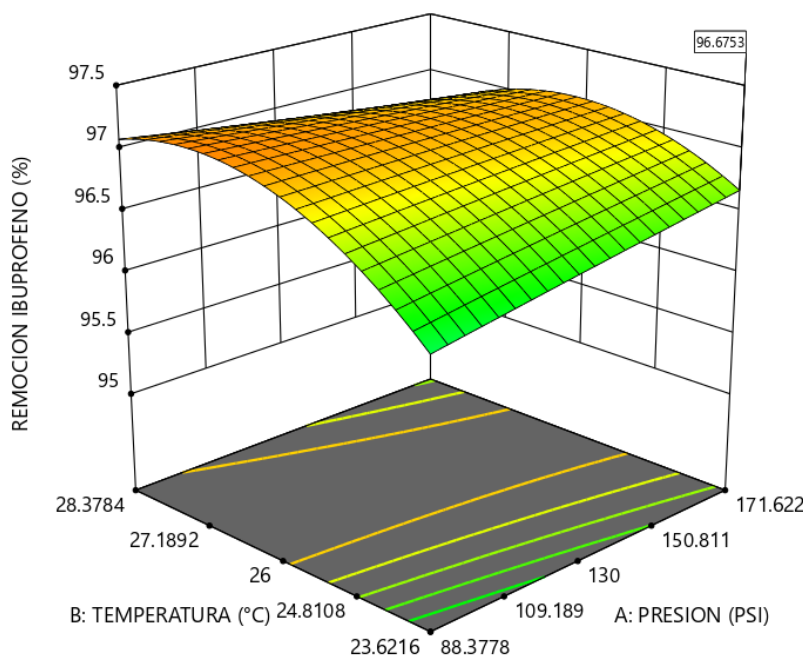
**Figura 59. Valores de Optimación del modelo para la remoción de la Mezcla concentración alta – NF – GE-CK**



**Figura 60. Optimización del Modelo para la remoción del Paraquat de la Mezcla concentración alta – NF – GE-CK**



**Figura 61. Optimización del Modelo para la remoción del Glifosato de la Mezcla concentración alta – NF – GE-CK**



**Figura 62. Optimización del Modelo para la remoción del Ibuprofeno de la Mezcla concentración alta – NF – GE-CK**

Con los datos de optimación del modelo, se confirmó que los porcentajes de remoción observados realizados por duplicado se encontraban dentro del rango predicho (Tabla 62), con un nivel de confianza del 95 %.

**Tabla 62. Confirmación del modelo para la remoción de la Mezcla concentración alta – NF – GE-CK**

Respuesta	Predicho Media	Predicho Mediana	Observado	Std Dev Predicho	n	Std Dev Observado	95% PI low	95% PI high
REMOCION PARAQUAT	99.1125	99.1313	99.1223	0.0275284	2	0.0177423	99.0902	99.2129
REMOCION GLIFOSATO	98.0933	97.9132	97.9254	0.0524858	2	0.0224858	97.7962	98.0301
REMOCION IBUPROFENO	98.2238	98.2238	96.9301	0.219336	2	0.022155	96.7528	97.7303

De acuerdo con el modelo y su confirmación, los valores óptimos observados de remoción para el Paraquat, Glifosato e Ibuprofeno, son:  $99.12 \pm 0.02 \%$ ,  $97.93 \pm 0.02 \%$  y  $96.93 \pm 0.02\%$  respectivamente; utilizando los siguientes parámetros de operación: 171.62 psi, 23.6 °C y 43.6 Hz (velocidad del flujo de alimentación). Cabe resaltar que la remoción en la mezcla se encuentra por debajo de la individual. En cuanto a la eficiencia de remoción en la mezcla, se puede observar que el Paraquat y el Glifosato tienen porcentajes más altos utilizando NF, mientras que, el Ibuprofeno con RO. Sin embargo, no es posible comparar los resultados con otros estudios ya la literatura científica no reporta información en cuanto a la remoción de la mezcla de estas tres sustancias.

#### 5.4.9. Glifosato Baja Concentración (Hallada en el Agua Potable) – RO (Membrana GE – AG)

La concentración inicial para el flujo de alimentación fue la hallada en el agua potable que se suministra al Área Metropolitana de Cúcuta, siendo  $0.2160 \pm 0.0028$  ppm y  $0.2045 \pm 0.0021$  ppm, las correspondientes a la planta El Pórtico y El Carmen de Tonchala (Río Pamplonita y Zulia). Se realizaron 20 corridas por duplicado para cada concentración (Tabla 63 y Tabla 64), obteniendo los siguientes valores: un flux mínimo de 9.80 Lmh y 9.99 Lmh en la corrida N. 16., y un máximo de 33.06 Lmh y 33.36 Lmh en la corrida N. 18, encontrándose estos dos últimos valores en el rango típico de operación de la membrana. La concentración del Glifosato no fue detectada en ninguno de los diseños experimentales, por tal motivo la remoción utilizando la membrana GE-AG fue del 100 %.

**Tabla 63. Diseño Experimental, Glifosato baja concentración ( $0.2160 \pm 0.0028$  ppm) – RO – Membrana GE – AG**

CORRIDA	A: PRESION (PSI)	B: TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	REMOCION (%)	DESVIACION ESTANDAR	FLUX (Lmh)
1	140.27	42.91	51.89	100.00	0.00	22.06
2	170.00	15.00	40.00	100.00	0.00	10.35
3	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	16.76
4	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	16.67
5	140.27	22.09	51.89	100.00	0.00	10.85
6	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	16.74
7	170.00	32.50	60.00	100.00	0.00	18.75
8	120.00	32.50	40.00	100.00	0.00	13.15



CORRIDA	A:PRESION (PSI)	B:TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	REMOCION (%)	DESVIACION ESTANDAR	FLUX (Lmh)
9	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	17.27
10	199.73	22.09	28.11	100.00	0.00	15.20
11	170.00	32.50	20.00	100.00	0.00	19.82
12	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	17.13
13	199.73	22.09	51.89	100.00	0.00	14.69
14	220.00	32.50	40.00	100.00	0.00	23.81
15	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	17.27
16	140.27	22.09	28.11	100.00	0.00	9.90
17	140.27	42.91	28.11	100.00	0.00	22.80
18	199.73	42.91	51.89	100.00	0.00	33.03
19	199.73	42.91	28.11	100.00	0.00	30.98
20	170.00	50.00	40.00	100.00	0.00	26.02

**Tabla 64. Diseño Experimental, Glifosato baja concentración ( $0.2045 \pm 0.0021$  ppm) – RO – Membrana GE – AG**

CORRIDA	A:PRESION (PSI)	B:TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	REMOCION (%)	DESVIACION ESTANDAR	FLUX (Lmh)
1	140.27	42.91	51.89	100.00	0.00	22.27
2	170.00	15.00	40.00	100.00	0.00	10.45
3	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	16.93
4	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	16.84
5	140.27	22.09	51.89	100.00	0.00	10.95
6	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	16.91
7	170.00	32.50	60.00	100.00	0.00	18.94
8	120.00	32.50	40.00	100.00	0.00	13.28
9	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	17.44
10	199.73	22.09	28.11	100.00	0.00	15.35
11	170.00	32.50	20.00	100.00	0.00	20.02
12	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	17.30
13	199.73	22.09	51.89	100.00	0.00	14.84
14	220.00	32.50	40.00	100.00	0.00	24.05
15	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	17.44
16	140.27	22.09	28.11	100.00	0.00	9.99
17	140.27	42.91	28.11	100.00	0.00	23.03
18	199.73	42.91	51.89	100.00	0.00	33.36
19	199.73	42.91	28.11	100.00	0.00	31.29
20	170.00	50.00	40.00	100.00	0.00	26.28

#### **5.4.10. Glifosato – Moderada Concentración (1 ppm) – RO (Membrana GE – AG)**

Se realizaron 20 corridas por duplicado (Tabla 65), obteniendo un flux mínimo de 9.80 Lmh en la corrida N. 16. y un máximo de 32.71 Lmh en la corrida N. 18, encontrándose este último en el rango típico de operación de la membrana. La remoción del Glifosato utilizando la

membrana GE-AG fue del 100 % en todas las corridas, debido que a no se detectó la presencia de este contaminante en el efluente.

**Tabla 65. Diseño Experimental, Glifosato moderada concentración – RO – Membrana GE – AG**

CORRIDA	A:PRESION (PSI)	B:TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	REMOCION (%)	DESVIACION ESTANDAR	FLUX (Lmh)
1	140.27	42.91	51.89	100.00	0.00	21.84
2	170.00	15.00	40.00	100.00	0.00	10.25
3	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	16.60
4	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	16.51
5	140.27	22.09	51.89	100.00	0.00	10.74
6	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	16.58
7	170.00	32.50	60.00	100.00	0.00	18.57
8	120.00	32.50	40.00	100.00	0.00	13.02
9	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	17.10
10	199.73	22.09	28.11	100.00	0.00	15.05
11	170.00	32.50	20.00	100.00	0.00	19.63
12	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	16.96
13	199.73	22.09	51.89	100.00	0.00	14.55
14	220.00	32.50	40.00	100.00	0.00	23.58
15	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	17.10
16	140.27	22.09	28.11	100.00	0.00	9.80
17	140.27	42.91	28.11	100.00	0.00	22.58
18	199.73	42.91	51.89	100.00	0.00	32.71
19	199.73	42.91	28.11	100.00	0.00	30.68
20	170.00	50.00	40.00	100.00	0.00	25.77

#### 5.4.11. Glifosato Baja Concentración (Hallada en el Agua Potable) – RO (Membrana GE – AK)

Se realizaron 20 corridas por duplicado para cada concentración (Tabla 66 y Tabla 67), obteniendo los siguientes valores: un flux mínimo de 15.53 Lmh y 15.69 Lmh en la corrida N. 4., y un máximo de 37.96 Lmh y 38.34 Lmh en la corrida N. 20, encontrándose los valores en el rango típico de operación de la membrana. La concentración del Glifosato no fue detectada en ninguno de los diseños experimentales, por tal motivo la remoción utilizando la membrana GE-AK fue del 100 %.

**Tabla 66. Diseño Experimental, Glifosato baja concentración ( $0.2160 \pm 0.0028$  ppm) – RO – (Membrana GE – AK)**

CORRIDA	A:PRESION (PSI)	B:TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	REMOCION (%)	DESVIACION ESTANDAR	FLUX (Lmh)
1	80.00	32.50	40.00	100.00	0.00	27.14
2	97.50	50.00	40.00	100.00	0.00	35.05
3	107.91	42.91	28.11	100.00	0.00	35.70
4	97.50	15.00	40.00	100.00	0.00	15.53
5	97.50	32.50	40.00	100.00	0.00	29.31
6	107.91	22.09	28.11	100.00	0.00	23.81

CORRIDA	A:PRESION (PSI)	B:TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	REMOCION (%)	DESVIACION ESTANDAR	FLUX (Lmh)
7	87.09	42.91	28.11	100.00	0.00	30.85
8	97.50	32.50	40.00	100.00	0.00	29.66
9	97.50	32.50	40.00	100.00	0.00	29.17
10	115.00	32.50	40.00	100.00	0.00	32.72
11	87.09	42.91	51.89	100.00	0.00	29.85
12	97.50	32.50	20.00	100.00	0.00	29.37
13	97.50	32.50	40.00	100.00	0.00	29.28
14	97.50	32.50	40.00	100.00	0.00	29.08
15	97.50	32.50	60.00	100.00	0.00	25.85
16	97.50	32.50	40.00	100.00	0.00	29.37
17	107.91	22.09	51.89	100.00	0.00	19.31
18	87.09	22.09	51.89	100.00	0.00	15.73
19	87.09	22.09	28.11	100.00	0.00	16.01
20	107.91	42.91	51.89	100.00	0.00	37.96

**Tabla 67. Diseño Experimental, Glifosato baja concentración ( $0.2045 \pm 0.0021$  ppm) – RO – (Membrana GE – AK)**

CORRIDA	A:PRESION (PSI)	B:TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	REMOCION (%)	DESVIACION ESTANDAR	FLUX (Lmh)
1	80.00	32.50	40.00	100.00	0.00	27.42
2	97.50	50.00	40.00	100.00	0.00	35.41
3	107.91	42.91	28.11	100.00	0.00	36.06
4	97.50	15.00	40.00	100.00	0.00	15.69
5	97.50	32.50	40.00	100.00	0.00	29.61
6	107.91	22.09	28.11	100.00	0.00	24.05
7	87.09	42.91	28.11	100.00	0.00	31.16
8	97.50	32.50	40.00	100.00	0.00	29.96
9	97.50	32.50	40.00	100.00	0.00	29.46
10	115.00	32.50	40.00	100.00	0.00	33.05
11	87.09	42.91	51.89	100.00	0.00	30.15
12	97.50	32.50	20.00	100.00	0.00	29.67
13	97.50	32.50	40.00	100.00	0.00	29.58
14	97.50	32.50	40.00	100.00	0.00	29.37
15	97.50	32.50	60.00	100.00	0.00	26.11
16	97.50	32.50	40.00	100.00	0.00	29.67
17	107.91	22.09	51.89	100.00	0.00	19.51
18	87.09	22.09	51.89	100.00	0.00	15.89
19	87.09	22.09	28.11	100.00	0.00	16.17
20	107.91	42.91	51.89	100.00	0.00	38.34

#### **5.4.12. Glifosato – Moderada Concentración (1 ppm) – RO (Membrana GE – AK)**

Se realizaron 20 corridas por duplicado (Tabla 68), obteniendo un flux mínimo de 15.39 Lmh en la corrida N. 4., y un máximo de 37.62 Lmh en la corrida N. 20, el primero dentro del

rango típico de operación de la membrana y el segundo superior. Se obtuvo una remoción del 100 %.

**Tabla 68. Diseño Experimental, Glifosato moderada concentración – RO – (Membrana GE – AK)**

CORRIDA	A:PRESION (PSI)	B:TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	REMOCION (%)	DESVIACION ESTANDAR	FLUX (Lmh)
1	80.00	32.50	40.00	73.59	1.217	26.90
2	97.50	50.00	40.00	81.07	0.679	34.74
3	107.91	42.91	28.11	90.54	6.692	35.38
4	97.50	15.00	40.00	91.98	5.674	15.39
5	97.50	32.50	40.00	89.58	7.371	29.05
6	107.91	22.09	28.11	100.00	0.000	23.60
7	87.09	42.91	28.11	75.31	0.679	30.57
8	97.50	32.50	40.00	90.06	7.031	29.40
9	97.50	32.50	40.00	82.99	0.679	28.91
10	115.00	32.50	40.00	100.00	0.000	32.43
11	87.09	42.91	51.89	81.55	1.697	29.58
12	97.50	32.50	20.00	91.49	6.014	29.11
13	97.50	32.50	40.00	89.58	7.371	29.02
14	97.50	32.50	40.00	90.06	7.031	28.82
15	97.50	32.50	60.00	80.59	1.019	25.62
16	97.50	32.50	40.00	90.06	7.031	29.11
17	107.91	22.09	51.89	81.55	0.340	19.14
18	87.09	22.09	51.89	82.99	0.679	15.59
19	87.09	22.09	28.11	100.00	0.000	15.87
20	107.91	42.91	51.89	100.00	0.000	37.62

De acuerdo con el programa Design Expert el modelo sugerido para el diseño experimental fue un modelo 2F1 con un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) de 0.9009, ajustado de 0.8551 y predicho de 0.6908, una desviación estándar de los datos de 3.07, una media de 88.15 y un coeficiente de variación de 3.48 %.

En la Tabla 69 se presentan los datos del análisis de varianza (ANOVA) del modelo para la remoción del Glifosato; donde se determinó la significancia del modelo con un valor F-value de 19.69 y un p-value de  $< 0.0001$ . El valor de p-value  $< 0.05$  indicó que la velocidad del flujo de alimentación fue el termino más significativo del modelo sobre el proceso.

**Tabla 69. Análisis de Varianza para la remoción Glifosato concentración moderada – RO – (Membrana GE – AK)**

Factores del Modelo	Suma de cuadrados de los residuos	Grados de Libertad	Error cuadrático medio	F-value	p-value	Estatus
Model	1110.35	6	185.06	19.69	$< 0.0001$	Significante
A-PRESION	430.2	1	430.2	45.77	$< 0.0001$	
B-TEMPERATURA	92.2	1	92.2	9.81	0.0079	
C-FEED	106.22	1	106.22	11.3	0.0051	
AB	154.14	1	154.14	16.4	0.0014	
AC	0.3972	1	0.3972	0.0423	0.8403	
BC	327.2	1	327.2	34.81	$< 0.0001$	

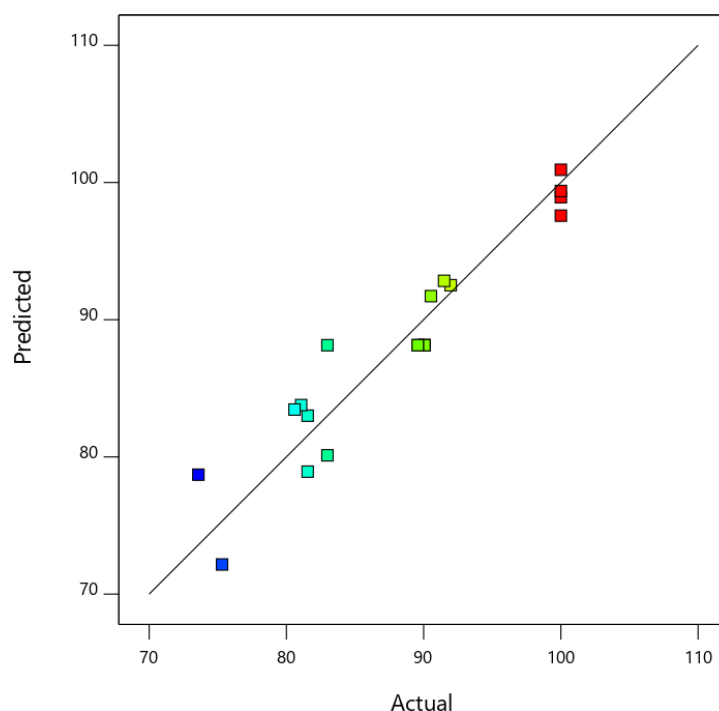
Factores del Modelo	Suma de cuadrados de los residuos	Grados de Libertad	Error cuadrático medio	F-value	p-value	Estatus
<b>Residual</b>	122.19	13	9.4			
Lack of Fit	82.56	8	10.32	1.3	0.402	No significante
Pure Error	39.63	5	7.93			
<b>Cor Total</b>	1232.54	19				

La ecuación del modelo para obtener el porcentaje de remoción del Glifosato de acuerdo con el diseño experimental fue la siguiente:

$$REMOCION = 255.72236 - 0.850165 A - 6.26954 B - 2.08973 C + 0.040539 AB + 0.001801 AC - 0.051682 BC$$

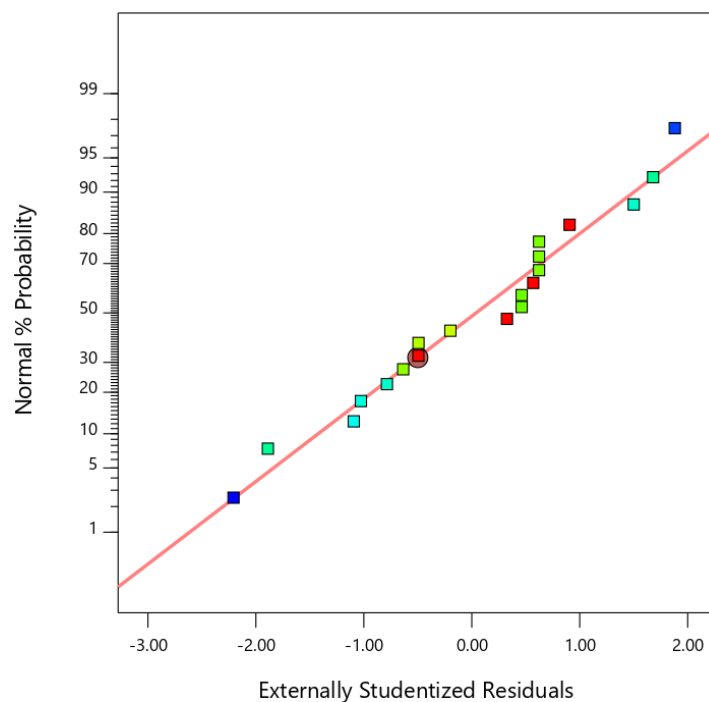
***Ecuación 21. Remoción del Glifosato concentración moderada – RO - Membrana GE – AK***

En la Figura 63 se puede observar la correlación entre las predicciones del modelo y los valores actuales, observándose que la mayoría de los puntos se encontraban cerca de la línea de ajuste. Por tal motivo, el modelo desarrollado puede considerarse adecuado para la predicción y optimización para la remoción del Glifosato.



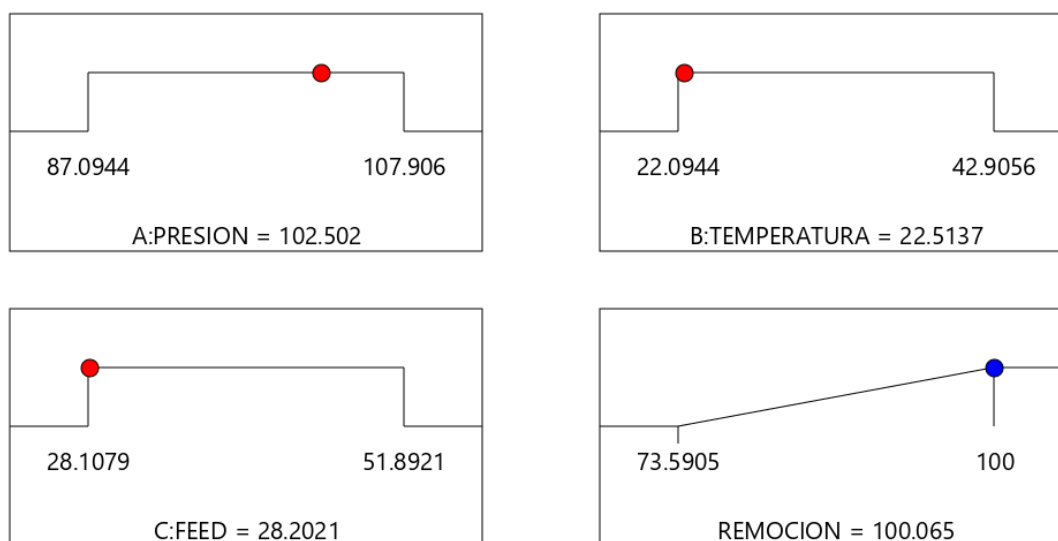
***Figura 63. Valores Predichos vs Actuales para la remoción del Glifosato concentración moderada – RO - Membrana GE – AK***

En la Figura 64 se puede observar el porcentaje de probabilidad normal representado frente al residual, donde los datos tienen una distribución normal sin patrón o tendencia diferente.

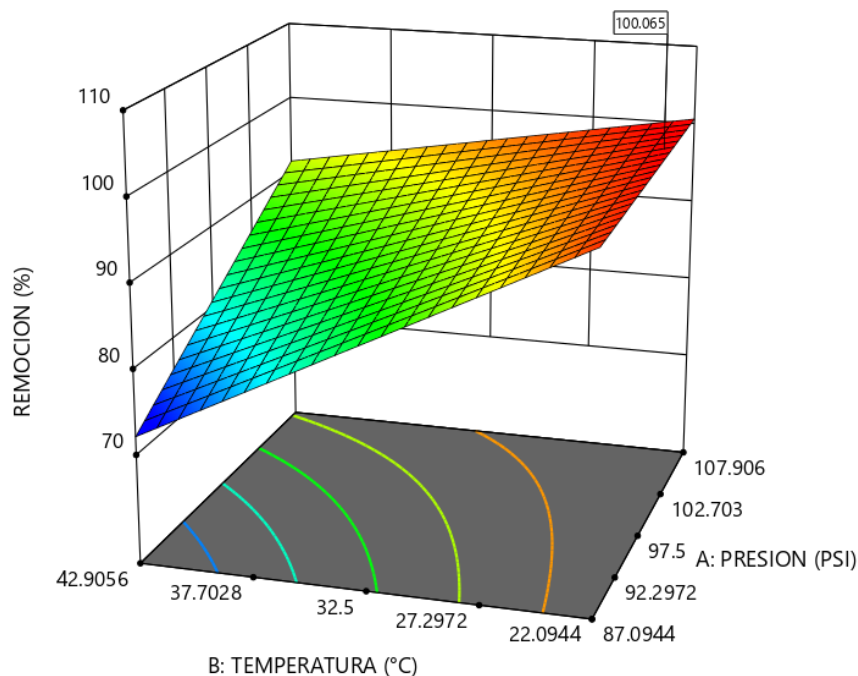


**Figura 64. Porcentaje de probabilidad normal Vs residual para la remoción del Glifosato concentración moderada – RO - Membrana GE – AK**

Para la optimización del modelo se maximizó el valor del porcentaje de remoción con respecto a los factores: presión, temperatura y velocidad del flujo de alimentación; obteniéndose 88 soluciones y de acuerdo con la deseabilidad los valores óptimos son los que se presentan en la Figura 65 y Figura 66.



**Figura 65. Valores de Optimación del modelo para la remoción del Glifosato concentración moderada – RO - Membrana GE – AK**



**Figura 66. Optimización del Modelo para la remoción del Glifosato concentración moderada– RO - Membrana GE – AK**

Con los datos de optimación del modelo, se confirmó que el porcentaje de remoción observado realizado por duplicado se encontraba dentro del rango predicho (Tabla 70), con un nivel de confianza del 95 %.

**Tabla 70. Confirmación del modelo para la remoción del Glifosato concentración moderada – RO - Membrana GE – AK**

Respuesta	Predicho Media	Predicho Mediana	Observado	Std Dev Predicho	n	Std Dev Observado	95% PI low	95% PI high
REMOCION	100.065	100.065	97.4465	2.86744	2	0.0286744	93.8703	106.26

De acuerdo con el modelo y su confirmación, el valor óptimo observado de remoción para el Glifosato a una concentración de 1 ppm (1 mg/L) es del  $97.45 \pm 0.03$  %, con los siguientes parámetros de operación: 102.5 psi, 22.5 °C y 28.20 Hz (velocidad del flujo de alimentación). Este valor al ser comparado con otras investigaciones implica una repetibilidad aproximadamente del 1 %.

#### **5.4.13. Glifosato – Baja Concentración (Hallada en el Agua Potable) – NF (Membrana GE – CK)**

Se realizaron 20 corridas por duplicado para cada concentración (Tabla 71 y Tabla 72), obteniendo los siguientes valores: un flux mínimo de 5.15 Lmh y 5.31 Lmh en la corrida N. 16., y un máximo de 16.83 Lmh y 17.36 Lmh en la corrida N. 19. La concentración del Glifosato no fue detectada en ninguno de los diseños experimentales, por tal motivo la remoción utilizando la membrana GE-CK fue del 100 %.

**Tabla 71. Diseño Experimental, Glifosato baja concentración ( $0.2160 \pm 0.0028$  ppm) – NF – Membrana GE – CK**

CORRIDA	A:PRESION (PSI)	B:TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	REMOCION (%)	DESVIACION ESTANDAR	FLUX (Lmh)
1	171.62	26.01	28.11	100.00	0.00	12.71
2	130.00	25.00	40.00	100.00	0.00	9.79
3	88.38	28.99	51.89	100.00	0.00	6.28
4	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	9.01
5	88.38	26.01	28.11	100.00	0.00	9.36
6	88.38	28.99	28.11	100.00	0.00	8.80
7	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	6.97
8	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	13.86
9	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	15.69
10	130.00	27.50	20.00	100.00	0.00	9.52
11	88.38	26.01	51.89	100.00	0.00	6.55
12	130.00	27.50	60.00	100.00	0.00	9.32
13	60.00	27.50	40.00	100.00	0.00	10.18
14	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	14.34
15	200.00	27.50	40.00	100.00	0.00	12.56
16	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	5.15
17	130.00	30.00	40.00	100.00	0.00	16.75
18	171.62	28.99	51.89	100.00	0.00	16.70
19	171.62	26.01	51.89	100.00	0.00	16.83
20	171.62	28.99	28.11	100.00	0.00	5.53

**Tabla 72. Diseño Experimental, Glifosato baja concentración ( $0.2045 \pm 0.0021$  ppm) – NF – Membrana GE – CK**

CORRIDA	A:PRESION (PSI)	B:TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	REMOCION (%)	DESVIACION ESTANDAR	FLUX (Lmh)
1	171.62	26.01	28.11	100.00	0.00	13.1
2	130.00	25.00	40.00	100.00	0.00	10.09
3	88.38	28.99	51.89	100.00	0.00	6.48
4	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	9.29
5	88.38	26.01	28.11	100.00	0.00	9.65
6	88.38	28.99	28.11	100.00	0.00	9.07
7	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	7.19
8	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	14.28
9	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	16.18
10	130.00	27.50	20.00	100.00	0.00	9.81
11	88.38	26.01	51.89	100.00	0.00	6.75
12	130.00	27.50	60.00	100.00	0.00	9.6
13	60.00	27.50	40.00	100.00	0.00	10.5
14	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	14.79
15	200.00	27.50	40.00	100.00	0.00	12.95
16	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	5.31
17	130.00	30.00	40.00	100.00	0.00	17.27
18	171.62	28.99	51.89	100.00	0.00	17.21



CORRIDA	A:PRESION (PSI)	B:TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	REMOCION (%)	DESVIACION ESTANDAR	FLUX (Lmh)
19	171.62	26.01	51.89	100.00	0.00	17.36
20	171.62	28.99	28.11	100.00	0.00	13.1

#### 5.4.14. Glifosato – Moderada Concentración (1 ppm) – NF (Membrana GE – CK)

Se realizaron 20 corridas por duplicado (Tabla 73), obteniendo un flux mínimo de 4.88 Lmh en la corrida N. 16, y un máximo de 15.94 Lmh en la corrida N. 19, ambos por debajo del rango típico de operación de la membrana. Se obtuvo una remoción del 100 %.

*Tabla 73. Diseño Experimental, Glifosato moderada concentración – NF – Membrana GE – CK*

CORRIDA	A:PRESION (PSI)	B:TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	REMOCION (%)	DESVIACION ESTANDAR	FLUX (Lmh)
1	171.62	26.01	28.11	100.00	0.00	12.03
2	130.00	25.00	40.00	100.00	0.00	9.27
3	88.38	28.99	51.89	100.00	0.00	5.95
4	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	8.53
5	88.38	26.01	28.11	100.00	0.00	8.86
6	88.38	28.99	28.11	100.00	0.00	8.33
7	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	6.60
8	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	13.12
9	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	14.86
10	130.00	27.50	20.00	100.00	0.00	9.01
11	88.38	26.01	51.89	100.00	0.00	6.20
12	130.00	27.50	60.00	100.00	0.00	8.82
13	60.00	27.50	40.00	100.00	0.00	9.64
14	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	13.58
15	200.00	27.50	40.00	100.00	0.00	11.89
16	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	4.88
17	130.00	30.00	40.00	100.00	0.00	15.86
18	171.62	28.99	51.89	100.00	0.00	15.81
19	171.62	26.01	51.89	100.00	0.00	15.94
20	171.62	28.99	28.11	100.00	0.00	5.24

#### 5.4.15. Paraquat – Baja Concentración (Hallada en el agua potable) – RO (Membrana GE – AG)

La concentración inicial para el flujo de alimentación fue la hallada en el agua potable que se suministra al Área Metropolitana de Cúcuta, siendo  $0.00137 \pm 0.00002$  ppm y  $0.00018 \pm 0.00001$  ppm, las correspondientes a la planta El Pórtico y El Carmen de Tonchala (Río Pamplonita y Zulía, respectivamente). Se realizaron 20 corridas por duplicado para cada concentración (Tabla 74 y Tabla 75), obteniendo los siguientes valores: un flux mínimo de 12.53 Lmh y 12.28 Lmh en la corrida N. 5., y un máximo de 38.77 Lmh y 38 Lmh en la

corrida N. 19., todos por debajo del rango típico de operación de la membrana. La concentración del Paraquat no fue detectada en ninguno de los diseños experimentales, por tal motivo la remoción utilizando la membrana GE-AG fue del 100 %.

**Tabla 74. Diseño Experimental, Paraquat baja concentración ( $0.00018 \pm 0.00001$  ppm) – RO – Membrana GE – AG**

CORRIDA	A:PRESION (PSI)	B:TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	REMOCION (%)	DESCIACION ESTANDAR	FLUX (Lmh)
1	140.27	42.91	51.89	100.00	0.00	28.11
2	170.00	15.00	40.00	100.00	0.00	14.31
3	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	21.17
4	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	21.53
5	140.27	22.09	51.89	100.00	0.00	12.53
6	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	21.88
7	170.00	32.50	60.00	100.00	0.00	25.81
8	120.00	32.50	40.00	100.00	0.00	18.82
9	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	22.10
10	199.73	22.09	28.11	100.00	0.00	19.19
11	170.00	32.50	20.00	100.00	0.00	23.38
12	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	22.32
13	199.73	22.09	51.89	100.00	0.00	19.97
14	220.00	32.50	40.00	100.00	0.00	26.54
15	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	22.33
16	140.27	22.09	28.11	100.00	0.00	14.35
17	140.27	42.91	28.11	100.00	0.00	28.21
18	199.73	42.91	51.89	100.00	0.00	38.46
19	199.73	42.91	28.11	100.00	0.00	38.77
20	170.00	50.00	40.00	100.00	0.00	33.79

**Tabla 75. Diseño Experimental, Paraquat baja concentración ( $0.00137 \pm 0.00002$  ppm) – RO – Membrana GE – AG**

CORRIDA	A:PRESION (PSI)	B:TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	REMOCION (%)	DESCIACION ESTANDAR	FLUX (Lmh)
1	140.27	42.91	51.89	100.00	0.00	27.55
2	170.00	15.00	40.00	100.00	0.00	14.03
3	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	20.74
4	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	21.10
5	140.27	22.09	51.89	100.00	0.00	12.28
6	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	21.45
7	170.00	32.50	60.00	100.00	0.00	25.29
8	120.00	32.50	40.00	100.00	0.00	18.45
9	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	21.66
10	199.73	22.09	28.11	100.00	0.00	18.80
11	170.00	32.50	20.00	100.00	0.00	22.91
12	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	21.88
13	199.73	22.09	51.89	100.00	0.00	19.57
14	220.00	32.50	40.00	100.00	0.00	26.01
15	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	21.89
16	140.27	22.09	28.11	100.00	0.00	14.06

CORRIDA	A:PRESION (PSI)	B:TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	REMOCION (%)	DESCIACION ESTANDAR	FLUX (Lmh)
17	140.27	42.91	28.11	100.00	0.00	27.64
18	199.73	42.91	51.89	100.00	0.00	37.69
19	199.73	42.91	28.11	100.00	0.00	38.00
20	170.00	50.00	40.00	100.00	0.00	33.11

#### 5.4.16. Paraquat – Moderada Concentración (1 ppm) – RO (Membrana GE – AG)

Se realizaron 20 corridas por duplicado (Tabla 76), obteniendo un flux mínimo de 11.3930 Lmh en la corrida N. 5., y un máximo de 35.2421 Lmh en la corrida N. 19, encontrándose este último dentro del rango típico de operación de la membrana. La remoción del Paraquat utilizando la membrana GE-AG fue del 100 % en todas las corridas, ya que no se detectó el contaminante.

*Tabla 76. Diseño Experimental, Paraquat moderada concentración – RO – Membrana GE – AG*

CORRIDA	A:PRESION (PSI)	B:TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	REMOCION (%)	DESCIACION ESTANDAR	FLUX (Lmh)
1	140.27	42.91	51.89	100.00	0.00	25.55
2	170.00	15.00	40.00	100.00	0.00	13.01
3	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	19.24
4	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	19.57
5	140.27	22.09	51.89	100.00	0.00	11.39
6	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	19.89
7	170.00	32.50	60.00	100.00	0.00	23.46
8	120.00	32.50	40.00	100.00	0.00	17.11
9	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	20.09
10	199.73	22.09	28.11	100.00	0.00	17.44
11	170.00	32.50	20.00	100.00	0.00	21.25
12	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	20.29
13	199.73	22.09	51.89	100.00	0.00	18.15
14	220.00	32.50	40.00	100.00	0.00	24.12
15	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	20.30
16	140.27	22.09	28.11	100.00	0.00	13.04
17	140.27	42.91	28.11	100.00	0.00	25.64
18	199.73	42.91	51.89	100.00	0.00	34.96
19	199.73	42.91	28.11	100.00	0.00	35.24
20	170.00	50.00	40.00	100.00	0.00	30.71

#### 5.4.17. Paraquat – Baja Concentración (Hallada en el agua Potable) – RO (Membrana GE – AK)

Se realizaron 20 corridas por duplicado para cada concentración (Tabla 77 y Tabla 78), obteniendo los siguientes valores: un flux mínimo de 15.96 Lmh y 15.64 Lmh en la corrida N. 4., y un máximo de 38.21 Lmh y 37.45 Lmh en la corrida N. 3, estos dos datos dentro del

rango típico de operación de la membrana. La concentración del Paraquat no fue detectada en ninguno de los diseños experimentales, por tal motivo la remoción utilizando la membrana GE-AK fue del 100 %.

**Tabla 77. Diseño Experimental, Paraquat concentración baja ( $0.00018 \pm 0.00001$  ppm) – RO – (Membrana GE – AK)**

CORRIDA	A:PRESION (PSI)	B:TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	REMOCION (%)	DESVIACION ESTANDAR	FLUX (Lmh)
1	80.00	32.50	40.00	100.00	0.00	26.99
2	97.50	50.00	40.00	100.00	0.00	32.06
3	107.91	42.91	28.11	100.00	0.00	38.21
4	97.50	15.00	40.00	100.00	0.00	15.96
5	97.50	32.50	40.00	100.00	0.00	32.04
6	107.91	22.09	28.11	100.00	0.00	24.82
7	87.09	42.91	28.11	100.00	0.00	32.49
8	97.50	32.50	40.00	100.00	0.00	31.39
9	97.50	32.50	40.00	100.00	0.00	31.12
10	115.00	32.50	40.00	100.00	0.00	35.47
11	87.09	42.91	51.89	100.00	0.00	31.10
12	97.50	32.50	20.00	100.00	0.00	29.94
13	97.50	32.50	40.00	100.00	0.00	31.01
14	97.50	32.50	40.00	100.00	0.00	31.44
15	97.50	32.50	60.00	100.00	0.00	27.97
16	97.50	32.50	40.00	100.00	0.00	30.77
17	107.91	22.09	51.89	100.00	0.00	21.44
18	87.09	22.09	51.89	100.00	0.00	17.17
19	87.09	22.09	28.11	100.00	0.00	18.29
20	107.91	42.91	51.89	100.00	0.00	38.17

**Tabla 78. Diseño Experimental, Paraquat concentración baja ( $0.00137 \pm 0.00002$  ppm) – RO – (Membrana GE – AK)**

CORRIDA	A:PRESION (PSI)	B:TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	REMOCION (%)	DESVIACION ESTANDAR	FLUX (Lmh)
1	80.00	32.50	40.00	100.00	0.00	26.45
2	97.50	50.00	40.00	100.00	0.00	31.41
3	107.91	42.91	28.11	100.00	0.00	37.45
4	97.50	15.00	40.00	100.00	0.00	15.64
5	97.50	32.50	40.00	100.00	0.00	31.40
6	107.91	22.09	28.11	100.00	0.00	24.32
7	87.09	42.91	28.11	100.00	0.00	31.84
8	97.50	32.50	40.00	100.00	0.00	30.76
9	97.50	32.50	40.00	100.00	0.00	30.50
10	115.00	32.50	40.00	100.00	0.00	34.76
11	87.09	42.91	51.89	100.00	0.00	30.48
12	97.50	32.50	20.00	100.00	0.00	29.34
13	97.50	32.50	40.00	100.00	0.00	30.39

CORRIDA	A:PRESION (PSI)	B:TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	REMOCION (%)	DESVIACION ESTANDAR	FLUX (Lmh)
14	97.50	32.50	40.00	100.00	0.00	30.81
15	97.50	32.50	60.00	100.00	0.00	27.41
16	97.50	32.50	40.00	100.00	0.00	30.16
17	107.91	22.09	51.89	100.00	0.00	21.01
18	87.09	22.09	51.89	100.00	0.00	16.83
19	87.09	22.09	28.11	100.00	0.00	17.93
20	107.91	42.91	51.89	100.00	0.00	37.41

#### 5.4.18. Paraquat – Moderada Concentración (1 ppm) – RO (Membrana GE – AK)

Se realizaron 20 corridas por duplicado (Tabla 79), obteniendo un flux mínimo de 15.82 Lmh en la corrida N. 4. y máximo de 37.87 Lmh en la corrida N. 3, ambos dentro del rango típico de operación de la membrana. Se obtuvo una remoción del 100 %.

*Tabla 79. Diseño Experimental, Paraquat concentración moderada – RO – (Membrana GE – AK)*

CORRIDA	A:PRESION (PSI)	B:TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	REMOCION (%)	DESVIACION ESTANDAR	FLUX (Lmh)
1	80.00	32.50	40.00	99.40	0.000	26.75
2	97.50	50.00	40.00	100.00	0.000	31.77
3	107.91	42.91	28.11	99.40	0.000	37.87
4	97.50	15.00	40.00	100.00	0.000	15.82
5	97.50	32.50	40.00	98.09	0.000	31.75
6	107.91	22.09	28.11	100.00	0.000	24.60
7	87.09	42.91	28.11	98.75	0.928	32.20
8	97.50	32.50	40.00	96.12	0.927	31.11
9	97.50	32.50	40.00	97.44	2.783	30.84
10	115.00	32.50	40.00	100.00	0.000	35.15
11	87.09	42.91	51.89	99.70	0.421	30.82
12	97.50	32.50	20.00	95.77	5.986	29.67
13	97.50	32.50	40.00	95.47	5.565	30.73
14	97.50	32.50	40.00	94.81	6.493	31.16
15	97.50	32.50	60.00	100.00	0.000	27.72
16	97.50	32.50	40.00	97.08	4.131	30.50
17	107.91	22.09	51.89	100.00	0.000	21.25
18	87.09	22.09	51.89	100.00	0.000	17.02
19	87.09	22.09	28.11	99.05	1.349	18.13
20	107.91	42.91	51.89	100.00	0.000	37.83

De acuerdo con el programa Design Expert el modelo sugerido para el diseño experimental fue un modelo cuadrático con un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) de 0.8169, ajustado de 0.6520 y predicho de 0.4002, una desviación estándar de los datos de 1.05, una media de 98.55 y un coeficiente de variación de 1.07 %.

En la Tabla 80 se presentan los datos del análisis de varianza (ANOVA) del modelo para la remoción del Paraquat; donde se determinó la significancia del modelo con un valor F-value de 4.96 y un p-value de 0.0099. El valor de p-value < 0.05 indicó que la velocidad del flujo de alimentación fue el termino más significativo del modelo sobre el proceso.

**Tabla 80. Análisis de Varianza para la remoción Paraquat concentración moderada – RO – (Membrana GE – AK)**

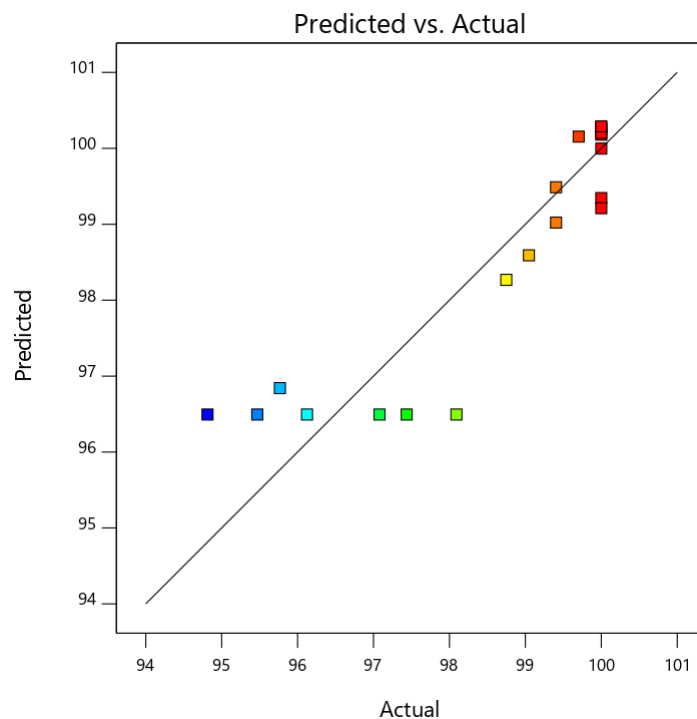
Factores del Modelo	Suma de cuadrados de los residuos	Grados de Libertad	Error cuadrático medio	F-value	p-value	Estatus
<b>Model</b>	49.49	9	5.5	4.96	0.0099	Significante
A-PRESION	0.6197	1	0.6197	0.5585	0.4721	
B-TEMPERATURA	0.1039	1	0.1039	0.0936	0.7659	
C-FEED	6.78	1	6.78	6.11	0.033	
AB	0	1	0	0	1	
AC	0.2152	1	0.2152	0.1939	0.669	
BC	0.0443	1	0.0443	0.04	0.8456	
A <sup>2</sup>	20.23	1	20.23	18.23	0.0016	
B <sup>2</sup>	23.99	1	23.99	21.62	0.0009	
C <sup>2</sup>	4.23	1	4.23	3.81	0.0794	
<b>Residual</b>	11.1	10	1.11			
Lack of Fit	3.3	5	0.6598	0.4232	0.8165	No significativo
Pure Error	7.8	5	1.56			
<b>Cor Total</b>	60.59	19				

La ecuación del modelo para obtener el porcentaje de remoción del Paraquat de acuerdo con el diseño experimental fue la siguiente:

$$REMOCION = 210.75841 - 2.06043 A - 0.806948 B - 0.137606 C - 3.37866 \times 10^{-16} AB - 0.001325 AC + 0.000602 BC + 0.010943 A^2 + 0.011915 B^2 + 0.003832 C^2$$

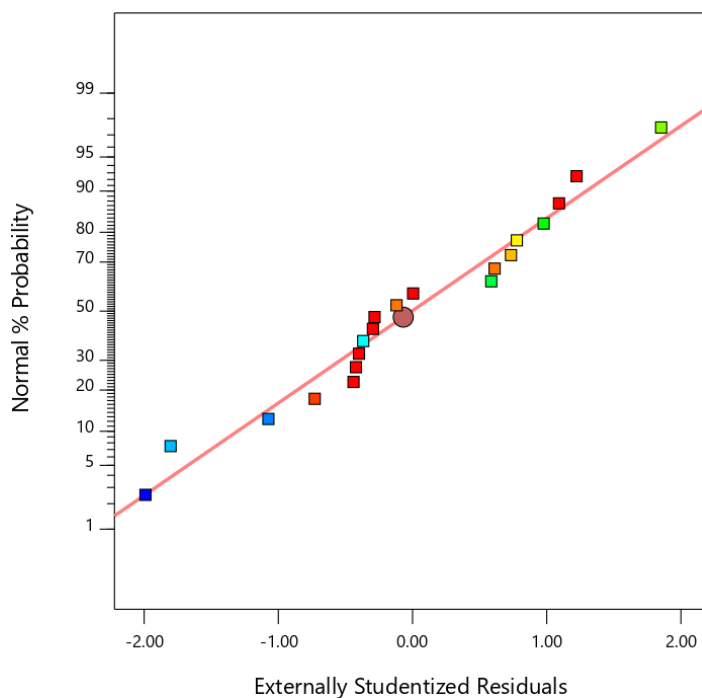
**Ecuación 22. Remoción del Paraquat concentración moderada – RO - Membrana GE – AK**

En la Figura 67 se puede observar la correlación entre las predicciones del modelo y los actuales. Por tal motivo, el modelo desarrollado puede considerarse adecuado para la predicción y optimización para la remoción del Paraquat.



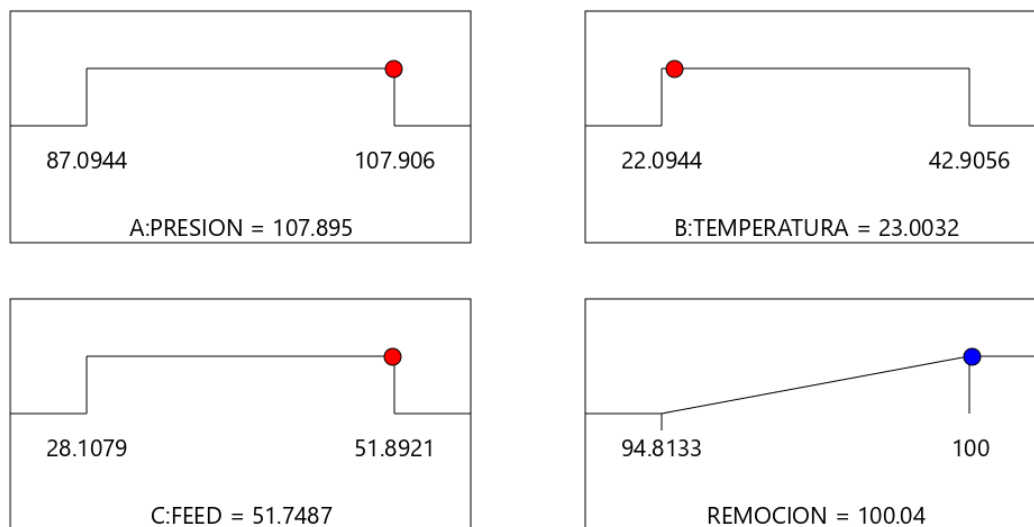
**Figura 67. Valores Predichos vs Actuales para la remoción del Paraquat concentración moderada– RO - Membrana GE – AK**

En la Figura 68 se puede observar el porcentaje de probabilidad normal representado frente al residual, donde los datos tienen una distribución normal sin patrón o tendencia diferente.

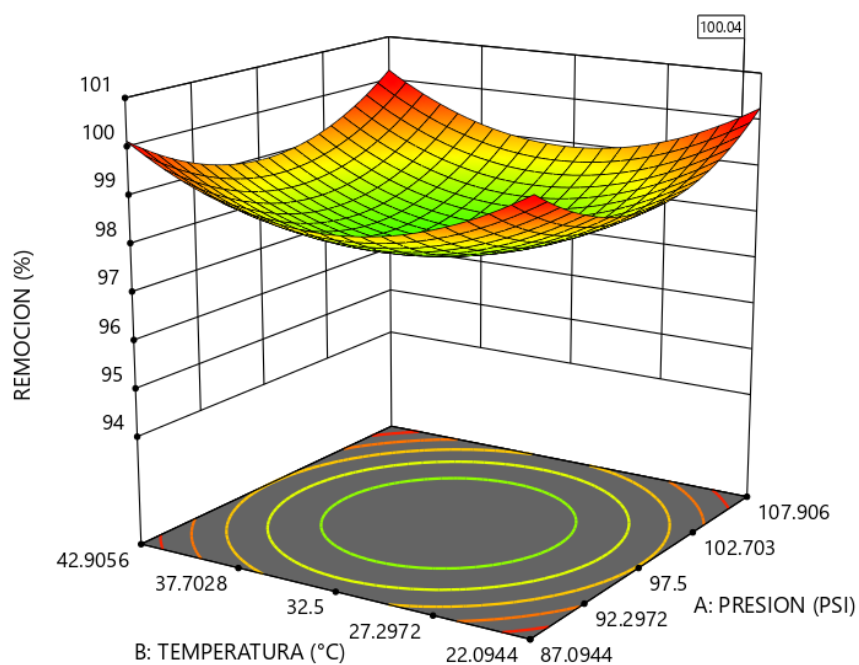


**Figura 68. Porcentaje de probabilidad normal Vs residual para la remoción del Paraquat concentración moderada– RO - Membrana GE – AK**

Para la optimización del modelo se maximizó el valor del porcentaje de remoción con respecto a los factores: presión, temperatura y velocidad del flujo de alimentación; obteniéndose 88 soluciones y de acuerdo con la deseabilidad los valores óptimos se pueden observar en la Figura 69 y Figura 70.



**Figura 69. Valores de Optimación del modelo para la remoción del Paraquat concentración moderada – RO - Membrana GE – AK**



**Figura 70. Optimización del Modelo para la remoción del Paraquat concentración moderada– RO - Membrana GE – AK**

Con los datos de optimación del modelo, se confirmó que el porcentaje de remoción observado realizado por duplicado se encontraba dentro del rango predicho (Tabla 81), con un nivel de confianza del 95 %.



**Tabla 81. Confirmación del modelo para la remoción del Paraquat concentración baja – RO - Membrana GE – AK**

Respuesta	Predicho Media	Predicho Median	Observado	Std Dev Predicho	n	Std Dev Observado	95% PI low	95% PI high
REMOCION	100.04	100.04	99.5089	1.10465	2	0.011047	97.5784	102.501

De acuerdo con el modelo y su confirmación, el valor óptimo observado de remoción para el Paraquat a una concentración de 1 ppm (1 mg/L) es  $99.51 \pm 0.01$  %, con los siguientes parámetros de operación: 107.9 psi, 23.0 °C y 51.7 Hz (velocidad del flujo de alimentación). Sin embargo, no es posible comparar este valor con otros estudios ya la literatura científica no reporta experimentos similares en cuanto a la remoción del Paraquat.

#### **5.4.19. Paraquat – Baja Concentración (Hallada en el agua potable) – NF (Membrana GE- CK)**

Se realizaron 20 corridas por duplicado para cada concentración (Tabla 82 y Tabla 83), obteniendo los siguientes valores: un flux mínimo de 5.12 Lmh y 4.96 Lmh en la corrida N. 13., y un máximo de 13.69 Lmh y 13.27 Lmh en la corrida N. 20. La concentración del Paraquat no fue detectada en ninguno de los diseños experimentales, por tal motivo la remoción utilizando la membrana GE-CK fue del 100 %.

**Tabla 82. Diseño Experimental, Paraquat baja concentración ( $0.00018 \pm 0.00001$  ppm) – NF – Membrana GE – CK**

CORRIDA	A: PRESION (PSI)	B: TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	REMOCION (%)	DESVIACION ESTANDAR	FLUX (Lmh)
1	171.62	26.01	28.11	100.00	0.00	12.80
2	130.00	25.00	40.00	100.00	0.00	10.29
3	88.38	28.99	51.89	100.00	0.00	5.59
4	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	9.66
5	88.38	26.01	28.11	100.00	0.00	7.11
6	88.38	28.99	28.11	100.00	0.00	6.66
7	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	9.40
8	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	9.37
9	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	9.49
10	130.00	27.50	20.00	100.00	0.00	9.91
11	88.38	26.01	51.89	100.00	0.00	6.45
12	130.00	27.50	60.00	100.00	0.00	9.92
13	60.00	27.50	40.00	100.00	0.00	5.12
14	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	9.49
15	200.00	27.50	40.00	100.00	0.00	9.44
16	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	9.36
17	130.00	30.00	40.00	100.00	0.00	9.48
18	171.62	28.99	51.89	100.00	0.00	10.17
19	171.62	26.01	51.89	100.00	0.00	13.63
20	171.62	28.99	28.11	100.00	0.00	13.69

**Tabla 83. Diseño Experimental, Paraquat baja concentración ( $0.00137 \pm 0.00002$  ppm) – NF – Membrana GE – CK**

CORRIDA	A:PRESION (PSI)	B:TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	REMOCION (%)	DESVIACION ESTANDAR	FLUX (Lmh)
1	171.62	26.01	28.11	100.00	0.00	12.42
2	130.00	25.00	40.00	100.00	0.00	9.98
3	88.38	28.99	51.89	100.00	0.00	5.42
4	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	9.37
5	88.38	26.01	28.11	100.00	0.00	6.89
6	88.38	28.99	28.11	100.00	0.00	6.46
7	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	9.11
8	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	9.09
9	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	9.20
10	130.00	27.50	20.00	100.00	0.00	9.62
11	88.38	26.01	51.89	100.00	0.00	6.26
12	130.00	27.50	60.00	100.00	0.00	9.63
13	60.00	27.50	40.00	100.00	0.00	4.96
14	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	9.20
15	200.00	27.50	40.00	100.00	0.00	9.16
16	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	9.08
17	130.00	30.00	40.00	100.00	0.00	9.19
18	171.62	28.99	51.89	100.00	0.00	9.86
19	171.62	26.01	51.89	100.00	0.00	13.22
20	171.62	28.99	28.11	100.00	0.00	13.27

#### 5.4.20. Paraquat – Moderada Concentración (1 ppm) – NF (Membrana GE – CK)

Se realizaron 20 corridas por duplicado (Tabla 84), obteniendo un flux mínimo de 4.45 Lmh en la corrida N. 13., y un máximo de 11.90 Lmh en la corrida N. 20., ambos por debajo del rango típico de operación de la membrana. Se obtuvo una remoción del 100 %.

**Tabla 84. Diseño Experimental, Paraquat moderada concentración – NF – Membrana GE – CK**

CORRIDA	A:PRESION (PSI)	B:TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	REMOCION (%)	DESVIACION ESTANDAR	FLUX (Lmh)
1	171.62	26.01	28.11	100.00	0.00	11.13
2	130.00	25.00	40.00	100.00	0.00	8.95
3	88.38	28.99	51.89	100.00	0.00	4.86
4	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	8.40
5	88.38	26.01	28.11	100.00	0.00	6.18
6	88.38	28.99	28.11	100.00	0.00	5.79
7	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	8.17
8	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	8.15
9	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	8.25
10	130.00	27.50	20.00	100.00	0.00	8.62
11	88.38	26.01	51.89	100.00	0.00	5.61
12	130.00	27.50	60.00	100.00	0.00	8.63
13	60.00	27.50	40.00	100.00	0.00	4.45
14	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	8.25

CORRIDA	A:PRESION (PSI)	B:TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	REMOCION (%)	DESVIACION ESTANDAR	FLUX (Lmh)
15	200.00	27.50	40.00	100.00	0.00	8.21
16	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	8.14
17	130.00	30.00	40.00	100.00	0.00	8.24
18	171.62	28.99	51.89	100.00	0.00	8.84
19	171.62	26.01	51.89	100.00	0.00	11.85
20	171.62	28.99	28.11	100.00	0.00	11.90

#### 5.4.21. Ibuprofeno – Moderada Concentración (1 ppm) – RO (Membrana GE – AG)

La concentración moderada para el flujo de alimentación con Ibuprofeno fue de 1 ppm (1 mg/L), valor superior al límite máximo permisible en el agua potable de Australia [DWG (Guideline Water Value) de 0.4 ppm (0.4 mg/L)] [267], esto con el fin de determinar la eficiencia en la eliminación utilizando la membrana de RO y que cumpla con dicha normativa. Se realizaron 20 corridas por duplicado (Tabla 85), obteniendo un flux mínimo de 12.66 Lmh en la corrida N. 5., y un máximo de 39.15 Lmh en la corrida N. 19, este último superior al rango típico de operación de la membrana. Se obtuvo una remoción del 100 %.

**Tabla 85. Diseño Experimental, Ibuprofeno Moderada concentración – RO – Membrana GE – AG**

CORRIDA	A:PRESION (PSI)	B:TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	REMOCION (%)	DESVIACION ESTANDAR	FLUX (Lmh)
1	140.27	42.91	51.89	100.00	0.00	28.39
2	170.00	15.00	40.00	100.00	0.00	14.46
3	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	21.37
4	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	21.74
5	140.27	22.09	51.89	100.00	0.00	12.66
6	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	22.09
7	170.00	32.50	60.00	100.00	0.00	26.07
8	120.00	32.50	40.00	100.00	0.00	19.00
9	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	22.32
10	199.73	22.09	28.11	100.00	0.00	19.38
11	170.00	32.50	20.00	100.00	0.00	23.61
12	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	22.55
13	199.73	22.09	51.89	100.00	0.00	20.17
14	220.00	32.50	40.00	100.00	0.00	26.80
15	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	22.55
16	140.27	22.09	28.11	100.00	0.00	14.48
17	140.27	42.91	28.11	100.00	0.00	28.48
18	199.73	42.91	51.89	100.00	0.00	38.84
19	199.73	42.91	28.11	100.00	0.00	39.15
20	170.00	50.00	40.00	100.00	0.00	34.12

#### 5.4.22. Ibuprofeno – Moderada Concentración (1 ppm) – RO (Membrana GE – AK)

Se realizaron 20 corridas por duplicado (Tabla 86), obteniendo un flux mínimo de 16.48 Lmh en la corrida N. 4., y un máximo de 39.45 Lmh en la corrida N. 3, ambos dentro del rango típico de operación de la membrana. Se obtuvo una remoción del 100 %.

**Tabla 86. Diseño Experimental, Ibuprofeno concentración moderada – RO – (Membrana GE – AK)**

CORRIDA	A:PRESION (PSI)	B:TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	REMOCION (%)	DESVIACION ESTANDAR	FLUX (Lmh)
1	80.00	32.50	40.00	100.00	0.000	27.87
2	97.50	50.00	40.00	83.33	7.857	33.09
3	107.91	42.91	28.11	100.00	0.000	39.45
4	97.50	15.00	40.00	84.21	4.135	16.48
5	97.50	32.50	40.00	71.05	6.203	33.08
6	107.91	22.09	28.11	100.00	0.000	25.62
7	87.09	42.91	28.11	100.00	0.000	33.54
8	97.50	32.50	40.00	75.44	4.135	32.40
9	97.50	32.50	40.00	79.82	2.068	32.13
10	115.00	32.50	40.00	100.00	0.000	36.62
11	87.09	42.91	51.89	100.00	0.000	32.10
12	97.50	32.50	20.00	96.49	1.654	30.91
13	97.50	32.50	40.00	75.44	0.000	32.01
14	97.50	32.50	40.00	88.60	2.068	32.46
15	97.50	32.50	60.00	84.21	0.000	28.87
16	97.50	32.50	40.00	79.82	2.068	31.77
17	107.91	22.09	51.89	100.00	0.000	22.14
18	87.09	22.09	51.89	100.00	0.000	17.73
19	87.09	22.09	28.11	100.00	0.000	18.88
20	107.91	42.91	51.89	92.11	3.722	39.41

De acuerdo con el programa Design Expert el modelo sugerido para el diseño experimental fue un modelo cuadrático con un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) de 0.8212, ajustado de 0.6602 y predicho de 0.1798, una desviación estándar de los datos de 6.05, una media de 90.53 y un coeficiente de variación de 6.68 %.

En la Tabla 87 se presentan los datos del análisis de varianza (ANOVA) del modelo para la remoción del Ibuprofeno; donde se determinó la significancia del modelo con un valor F-value de 5.1 y un p-value de 0.0089. El valor de p-value < 0.05 indicó que la velocidad del flujo de alimentación fue el termino más significativo del modelo sobre el proceso.

**Tabla 87. Análisis de Varianza para la remoción Ibuprofeno concentración moderada – RO – (Membrana GE – AK)**

Factores del Modelo	Suma de cuadrados de los residuos	Grados de Libertad	Error cuadrático medio	F-value	p-value	Estatus
<b>Model</b>	1678.96	9	186.55	5.1	0.0089	Significante
A-PRESION	4.56	1	4.56	0.1248	0.7312	
B-TEMPERATURA	6.43	1	6.43	0.1758	0.6839	

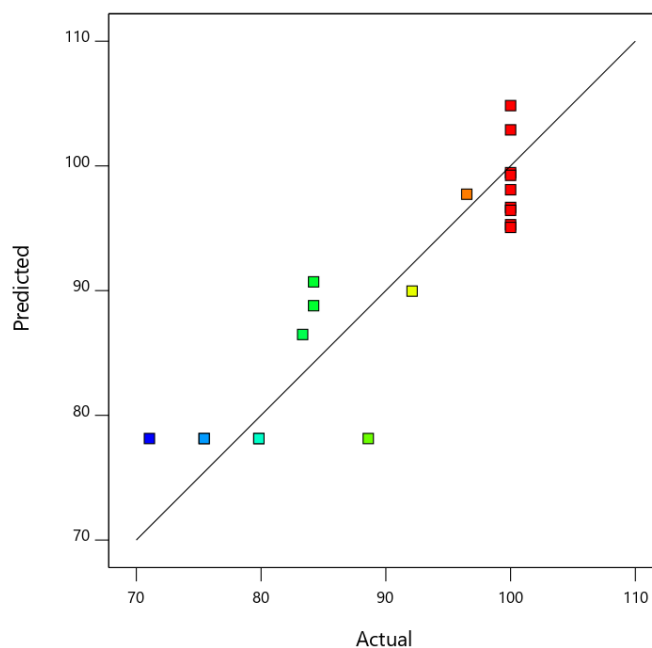
Factores del Modelo	Suma de cuadrados de los residuos	Grados de Libertad	Error cuadrático medio	F-value	p-value	Estatus
C-FEED	59.68	1	59.68	1.63	0.2303	
AB	7.79	1	7.79	0.2131	0.6543	
AC	7.79	1	7.79	0.2131	0.6543	
BC	7.79	1	7.79	0.2131	0.6543	
A <sup>2</sup>	1192.2	1	1192.2	32.6	0.0002	
B <sup>2</sup>	162.5	1	162.5	4.44	0.0612	
C <sup>2</sup>	465.59	1	465.59	12.73	0.0051	
<b>Residual</b>	365.67	10	36.57			
Lack of Fit	186.13	5	37.23	1.04	0.4847	No significante
Pure Error	179.54	5	35.91			
<b>Cor Total</b>	2044.63	19				

La ecuación del modelo para obtener el porcentaje de remoción del Ibuprofeno de acuerdo con el diseño experimental fue la siguiente:

$$REMOCION = 917.99319 - 15.82081 A - 0.874138 B - 2.35437 C - 0.009114 AB - 0.007975 AC - 0.007975 BC + 0.084002 A^2 + 0.031013 B^2 + 0.040191 C^2$$

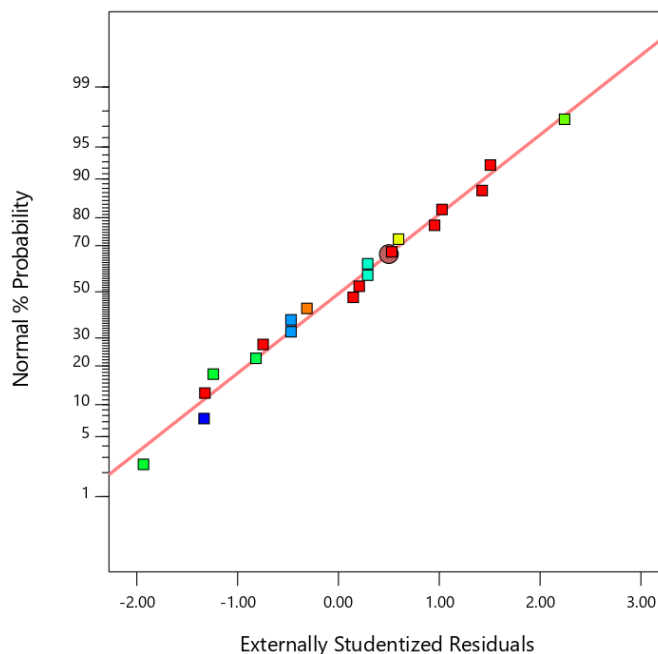
**Ecuación 23. Remoción del Ibuprofeno concentración moderada – RO - Membrana GE – AK**

En la Figura 71 se puede observar la correlación entre las predicciones del modelo y los valores actuales, observándose que la mayoría de los puntos se encontraban cerca de la línea de ajuste. Por tal motivo, el modelo desarrollado puede considerarse adecuado para la predicción y optimización para la remoción del Ibuprofeno.



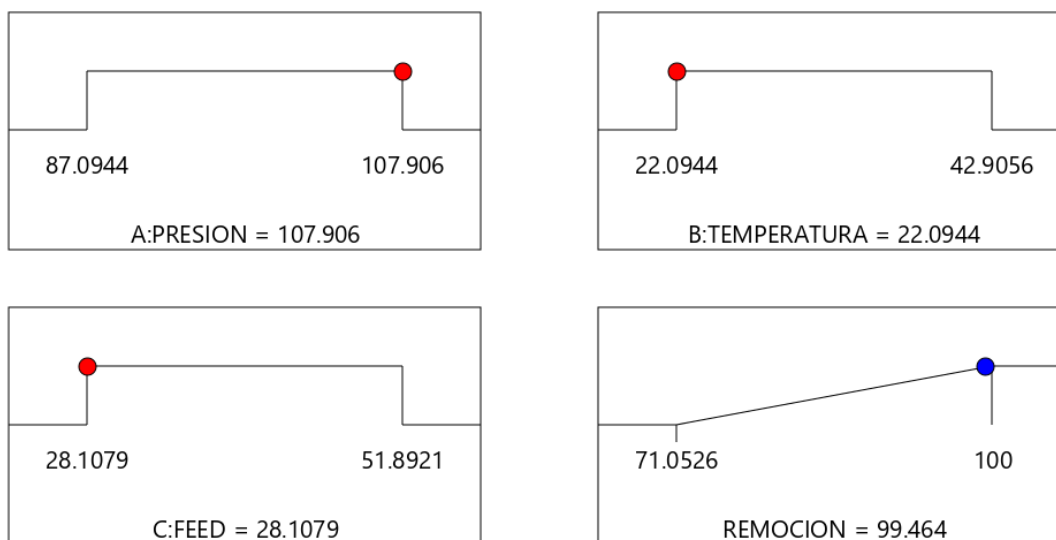
**Figura 71. Valores Predichos vs Actuales para la remoción del Ibuprofeno concentración moderada– RO - Membrana GE – AK**

En la Figura 72 se puede observar el porcentaje de probabilidad normal representado frente al residual, donde los datos tienen una distribución normal sin patrón o tendencia diferente.

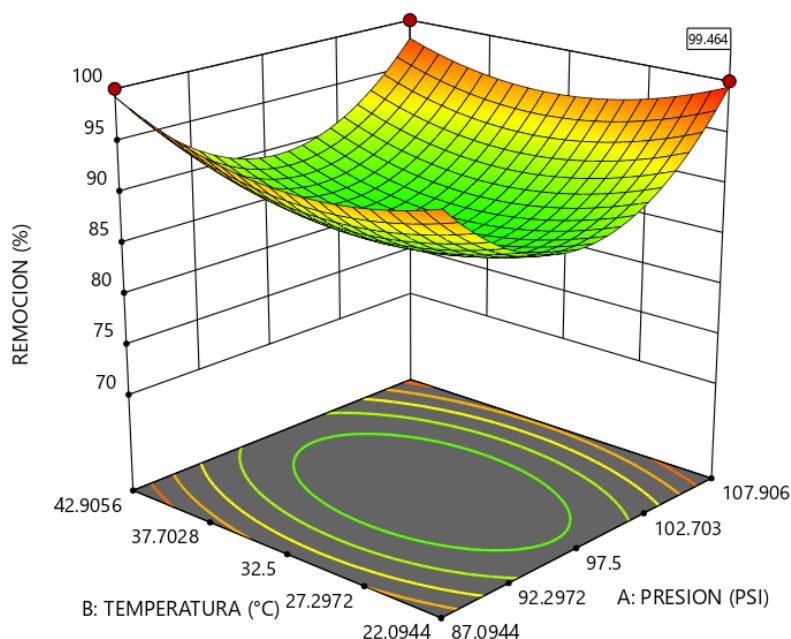


**Figura 72. Porcentaje de probabilidad normal Vs residual para la remoción del Ibuprofeno concentración moderada – RO - Membrana GE – AK**

Para la optimización del modelo se maximizó el valor del porcentaje de remoción con respecto a los factores: presión, temperatura y velocidad del flujo de alimentación; obteniéndose 88 soluciones y de acuerdo con la deseabilidad los valores óptimos son los presentados en la Figura 73 y Figura 74.



**Figura 73. Valores de Optimización del modelo para la remoción del Ibuprofeno concentración moderada – RO - Membrana GE – AK**



**Figura 74. Optimización del Modelo para la remoción del Ibuprofeno concentración moderada– RO - Membrana GE – AK**

Con los datos de optimación del modelo, se confirmó que el porcentaje de remoción observado realizado por duplicado se encontraba dentro del rango predicho (Tabla 88), con un nivel de confianza del 95 %.

**Tabla 88. Confirmación del modelo para la remoción del Ibuprofeno concentración moderada – RO - Membrana GE – AK**

Respuesta	Predicho Media	Predicho Mediana	Observado	Std Dev Predicho	n	Std Dev Observado	95% PI low	95% PI high
REMOCION	99.464	99.464	100	6.04705	2	0.000	100	114.037

De acuerdo con el modelo y su confirmación, el valor óptimo observado de remoción para el Ibuprofeno a una concentración de 1 ppm (1 mg/L) es del 100 %, con los siguientes parámetros de operación: 107.9 psi, 22.1 °C y 28.1079 Hz (velocidad del flujo de alimentación). Este valor al ser comparado con otras investigaciones implica una repetibilidad aproximadamente del 1 %.

#### **5.4.23. Ibuprofeno – Moderada Concentración (1 ppm) – NF (Membrana GE – CK)**

Se realizaron 20 corridas por duplicado (Tabla 89), obteniendo un flux mínimo de 4.74 Lmh en la corrida N. 13., y un máximo de 15.85 Lmh en la corrida N. 15, ambos por debajo del rango de operación típico de la membrana. Se obtuvo una remoción del 100 %.

**Tabla 89. Diseño Experimental, Ibuprofeno moderada concentración – NF – Membrana GE – CK**

CORRIDA	A:PRESION (PSI)	B:TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	REMOCION (%)	DESVIACION ESTANDAR	FLUX (Lmh)
1	171.62	26.01	28.11	100.00	0.00	11.85
2	130.00	25.00	40.00	100.00	0.00	9.14
3	88.38	28.99	51.89	100.00	0.00	5.86
4	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	8.40
5	88.38	26.01	28.11	100.00	0.00	8.72
6	88.38	28.99	28.11	100.00	0.00	8.21
7	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	6.50
8	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	12.92
9	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	14.64
10	130.00	27.50	20.00	100.00	0.00	8.87
11	88.38	26.01	51.89	100.00	0.00	6.11
12	130.00	27.50	60.00	100.00	0.00	8.69
13	60.00	27.50	40.00	100.00	0.00	4.74
14	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	13.37
15	200.00	27.50	40.00	100.00	0.00	15.85
16	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	4.81
17	130.00	30.00	40.00	100.00	0.00	15.63
18	171.62	28.99	51.89	100.00	0.00	15.57
19	171.62	26.01	51.89	100.00	0.00	15.71
20	171.62	28.99	28.11	100.00	0.00	5.16

#### 5.4.24. Mezcla de Glifosato + Paraquat + Ibuprofeno – Baja Concentración (Hallada en el agua potable) – RO (Membrana GE – AG)

Se preparó una mezcla de agua con las concentraciones halladas en los ríos Pamplonita y Zulía, se realizaron 20 corridas por duplicado (Tabla 90 y Tabla 91) obteniendo los siguientes valores: un flux mínimo de 13.49 Lmh y 13.76 Lmh en la corrida N. 3., y un máximo de 33.85 Lmh y 34.53 Lmh en la corrida N. 10, estos últimos dentro del rango típico de operación de la membrana. Se obtuvo una remoción del 100 %.

**Tabla 90. Diseño Experimental, Mezcla de Glifosato + Paraquat + Ibuprofeno ( $0.2160 \pm 0.0028 + 0.00137 \pm 0.00002 + 1 \text{ ppm}$ ) – RO – Membrana (GE – AG)**

COR.	A:PRESION (PSI)	B:TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	R. PAQ (%)	D. Sdt.	R. GLF (%)	D. Sdt.	R. IBU (%)	D. Sdt.	FLUX (Lmh)
1	140.27	42.91	51.89	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	25.04
2	120.00	32.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	15.21
3	140.27	22.09	28.11	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	13.49
4	199.73	22.09	28.11	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	13.76
5	199.73	42.91	51.89	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	33.06
6	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	22.45
7	170.00	32.50	20.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	22.80
8	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	23.83
9	199.73	22.09	51.89	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	14.88
10	199.73	42.91	28.11	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	33.85
11	220.00	32.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	25.89



COR.	A:PRESION (PSI)	B:TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	R. PAQ (%)	D. Sdt.	R. GLF (%)	D. Sdt.	R. IBU (%)	D. Sdt.	FLUX (Lmh)
12	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	22.71
13	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	22.56
14	140.27	22.09	51.89	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	13.82
15	140.27	42.91	28.11	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	21.08
16	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	22.41
17	170.00	50.00	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	28.36
18	170.00	15.00	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	15.44
19	170.00	32.50	60.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	24.53
20	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	22.20

PAQ: Paraquat, GLF: Glifosato, IBU: Ibuprofeno

**Tabla 91. Diseño Experimental, Mezcla de Glifosato + Paraquat + Ibuprofeno ( $0.2045 \pm 0.0021 + 0.00018 \pm 0.00001 + 1 \text{ ppm}$ ) – RO – Membrana (GE – AG)**

COR.	A:PRESION (PSI)	B:TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	R. PAQ (%)	D. Sdt.	R. GLF (%)	D. Sdt.	R. IBU (%)	D. Sdt.	FLUX (Lmh)
1	140.27	42.91	51.89	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	25.54
2	120.00	32.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	15.51
3	140.27	22.09	28.11	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	13.76
4	199.73	22.09	28.11	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	14.03
5	199.73	42.91	51.89	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	33.72
6	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	22.90
7	170.00	32.50	20.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	23.25
8	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	24.30
9	199.73	22.09	51.89	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	15.18
10	199.73	42.91	28.11	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	34.53
11	220.00	32.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	26.41
12	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	23.16
13	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	23.01
14	140.27	22.09	51.89	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	14.10
15	140.27	42.91	28.11	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	21.51
16	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	22.86
17	170.00	50.00	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	28.92
18	170.00	15.00	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	15.75
19	170.00	32.50	60.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	25.02
20	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	22.64

PAQ: Paraquat, GLF: Glifosato, IBU: Ibuprofeno

#### **5.4.25. Mezcla de Glifosato + Paraquat + Ibuprofeno – Moderada Concentración (1, 1, 1 ppm) – RO (Membrana GE – AG)**

Se realizaron 20 corridas por duplicado (Tabla 92) obteniendo un flux mínimo de 13.23 Lmh en la corrida N. 3., y un máximo de 33.19 Lmh en la corrida N. 10, este último dentro del rango típico de operación de la membrana. Se obtuvo una remoción del 100 %.

**Tabla 92. Diseño Experimental, Mezcla moderada concentración – RO – Membrana (GE – AG)**

COR.	A:PRESION (PSI)	B:TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	R. PAQ (%)	D. Std.	R. GLF (%)	D. Std.	R. IBU (%)	D. Std.	FLUX (Lmh)
1	140.27	42.91	51.89	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	24.55
2	120.00	32.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	14.91
3	140.27	22.09	28.11	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	13.23
4	199.73	22.09	28.11	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	13.49
5	199.73	42.91	51.89	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	32.41
6	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	22.01
7	170.00	32.50	20.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	22.35
8	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	23.36
9	199.73	22.09	51.89	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	14.59
10	199.73	42.91	28.11	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	33.19
11	220.00	32.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	25.38
12	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	22.26
13	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	22.12
14	140.27	22.09	51.89	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	13.55
15	140.27	42.91	28.11	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	20.67
16	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	21.97
17	170.00	50.00	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	27.80
18	170.00	15.00	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	15.14
19	170.00	32.50	60.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	24.05
20	170.00	32.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	21.76

PAQ: Paraquat, GLF: Glifosato, IBU: Ibuprofeno

#### **5.4.26. Mezcla de Glifosato + Paraquat + Ibuprofeno – Moderada Concentración (1, 1, 1 ppm) – RO (Membrana GE – AK)**

Se realizaron 20 corridas por duplicado (Tabla 93), obteniendo un flux mínimo de 13.50 Lmh en la corrida N. 4., y un máximo de 33.00 Lmh en la corrida N. 20, este último dentro del rango típico de operación de la membrana. Se obtuvo una remoción del 100 % para el Glifosato, Paraquat e Ibuprofeno.

**Tabla 93. Diseño Experimental , Mezcla moderada concentración – RO – Membrana GE-AK**

COR.	A:PRESION (PSI)	B:TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	R. GLF (%)	D. Std.	R. PAQ (%)	D. Std.	R. IBU (%)	D. Std	FLUX (Lmh)
1	80.00	32.50	40.00	70.99	3.668	96.85	1.113	100.00	0.000	23.60
2	97.50	50.00	40.00	81.07	0.814	100.00	0.000	79.82	4.280	30.48
3	107.91	42.91	28.11	82.03	0.814	98.82	0.557	100.00	0.000	31.03
4	97.50	15.00	40.00	91.98	6.809	100.00	0.000	79.82	1.427	13.50
5	97.50	32.50	40.00	89.58	8.846	94.23	3.340	66.67	5.706	25.48
6	107.91	22.09	28.11	100.00	0.000	99.74	0.223	100.00	0.000	20.70
7	87.09	42.91	28.11	79.15	4.074	97.51	1.670	100.00	0.000	26.81
8	97.50	32.50	40.00	90.06	8.437	92.26	3.897	75.44	2.853	25.79
9	97.50	32.50	40.00	82.99	0.814	96.85	1.113	75.44	0.000	25.36

COR.	A:PRESION (PSI)	B:TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	R. GLF (%)	D. Std.	R. PAQ (%)	D. Std.	R. IBU (%)	D. Std.	FLUX (Lmh)
10	115.00	32.50	40.00	100.00	0.000	100.00	0.000	100.00	0.000	28.44
11	87.09	42.91	51.89	81.55	2.037	99.48	0.000	96.49	1.141	25.95
12	97.50	32.50	20.00	91.49	7.217	94.49	4.676	96.49	1.141	25.54
13	97.50	32.50	40.00	89.58	8.846	92.91	1.113	75.44	0.000	25.45
14	97.50	32.50	40.00	90.06	8.437	94.88	3.897	88.60	1.427	25.28
15	97.50	32.50	60.00	80.59	1.223	100.00	0.000	79.82	4.280	22.48
16	97.50	32.50	40.00	82.03	1.629	96.85	2.227	79.82	1.427	25.54
17	107.91	22.09	51.89	81.55	0.408	100.00	0.000	100.00	0.000	16.79
18	87.09	22.09	51.89	79.63	0.408	100.00	0.000	100.00	0.000	13.68
19	87.09	22.09	28.11	100.00	0.000	98.82	0.557	96.49	1.141	13.92
20	107.91	42.91	51.89	91.98	6.809	100.00	0.000	79.82	1.427	33.00

PAQ: Paraquat, GLF: Glifosato, IBU: Ibuprofeno

De acuerdo con el programa Design Expert el modelo sugerido para el diseño experimental fue un modelo 2F1 en la remoción del Glifosato con un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) de 0.8031, ajustado de 0.7123 y predicho de 0.3448, una desviación estándar de los datos de 4.23, una media de 86.82 y un coeficiente de variación de 4.87 %. Para la remoción del Paraquat el modelo sugerido por el programa fue cuadrático con un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) de 0.8122, ajustado de 0.6431 y predicho de 0.445, una desviación estándar de los datos de 1.57, una media de 97.68 y un coeficiente de variación de 1.61 %. Para la remoción del Ibuprofeno también fue un modelo cuadrático con un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) de 0.8133, ajustado de 0.6452 y predicho de 0.2067, una desviación estándar de los datos de 6.81, una media de 88.51 y un coeficiente de variación de 7.69 %.

En la Tabla 94, Tabla 95 y Tabla 96 se presentan los datos del análisis de varianza (ANOVA), donde se determinó la significancia de cada modelo: un valor F-value de 4.8 y un p-value de 0.0111, para el Paraquat; 8.84 y 0.0006, para el Glifosato; y 4.48 y 0.0108, para el Ibuprofeno. Los valores de p-value < 0.05 indicaron que la velocidad del flujo de alimentación fue el término más significativo del modelo sobre el proceso para la remoción del Paraquat y el Ibuprofeno; y la presión para el Glifosato.

**Tabla 94. Análisis de Varianza para la remoción del Paraquat – Mezcla concentración moderada, RO – GE-AK**

Factores del Modelo	Suma de cuadrados de los residuos	Grados de Libertad	Error cuadrático medio	F-value	p-value	Estatus
<b>Modelo</b>	107.1	9	11.9	4.8	0.0111	Significante
A:PRESION	4.75	1	4.75	1.92	0.1963	
B:TEMPERATURA	0.556	1	0.556	0.2245	0.6458	
C:FEED	14.07	1	14.07	5.68	0.0384	
AB	0.1055	1	0.1055	0.0426	0.8407	
AC	0.3637	1	0.3637	0.1469	0.7096	
BC	0.3637	1	0.3637	0.1469	0.7096	
A <sup>2</sup>	29.71	1	29.71	12	0.0061	
B <sup>2</sup>	57.22	1	57.22	23.1	0.0007	

Factores del Modelo	Suma de cuadrados de los residuos	Grados de Libertad	Error cuadrático medio	F-value	p-value	Estatus
C <sup>2</sup>	14.94	1	14.94	6.03	0.0339	
<b>Residual</b>	24.77	10	2.48			
Lack of Fit	6.11	5	1.22	0.3278	0.8768	No significante
Pure Error	18.65	5	3.73			
<b>Total</b>	131.87	19				

**Tabla 95. Análisis de Varianza para la remoción del Glifosato – Mezcla concentración moderada, RO – GE-AK**

Factores del Modelo	Suma de cuadrados de los residuos	Grados de Libertad	Error cuadrático medio	F-value	p-value	Estatus
<b>Modelo</b>	948.73	6	158.12	8.84	0.0006	Significante
A:PRESION	300.06	1	300.06	16.77	0.0013	
B:TEMPERAATURA	147.05	1	147.05	8.22	0.0132	
C:FEED	147.01	1	147.01	8.22	0.0132	
AB	16.2	1	16.2	0.9057	0.3586	
AC	11.2	1	11.2	0.626	0.443	
BC	327.21	1	327.21	18.29	0.0009	
<b>Residual</b>	232.54	13	17.89			
Lack of Fit	160.72	8	20.09	1.4	0.3702	No significante
Pure Error	71.82	5	14.36			
<b>Total</b>	1181.27	19				

**Tabla 96. Análisis de Varianza para la remoción del Ibuprofeno – Mezcla concentración moderada, NF – GE-AK**

Factores del Modelo	Suma de cuadrados de los residuos	Grados de Libertad	Error cuadrático medio	F-value	p-value	Estatus
<b>Modelo</b>	2018.61	9	224.29	4.84	0.0108	Significante
A:PRESION	12.68	1	12.68	0.2735	0.6124	
B:TEMPERAATURA	29.81	1	29.81	0.643	0.4413	
C:FEED	170.15	1	170.15	3.67	0.0844	
AB	50.88	1	50.88	1.1	0.3194	
AC	50.88	1	50.88	1.1	0.3194	
BC	92.43	1	92.43	1.99	0.1883	
A <sup>2</sup>	1312.33	1	1312.33	28.31	0.0003	
B <sup>2</sup>	83.67	1	83.67	1.81	0.2088	
C <sup>2</sup>	413.39	1	413.39	8.92	0.0137	
<b>Residual</b>	463.54	10	46.35			
Lack of Fit	207.05	5	41.41	0.8072	0.59	No significante
Pure Error	256.49	5	51.3			
<b>Total</b>	2482.15	19				

Las ecuaciones de cada modelo para obtener el porcentaje de remoción del Paraquat, Glifosato e Ibuprofeno de acuerdo con el diseño experimental fueron las siguientes:

$$REMOCION_p = 242.24031 - 2.49477 A - 1.38787 B - 0.378691 C + 0.00106 AB - 0.001723 AC + 0.001723 BC + 0.013261 A^2 + 0.018403 B^2 + 0.007201 C^2$$

**Ecuación 24. Remoción del Paraquat – Mezcla concentración moderada – RO - Membrana GE – AK**

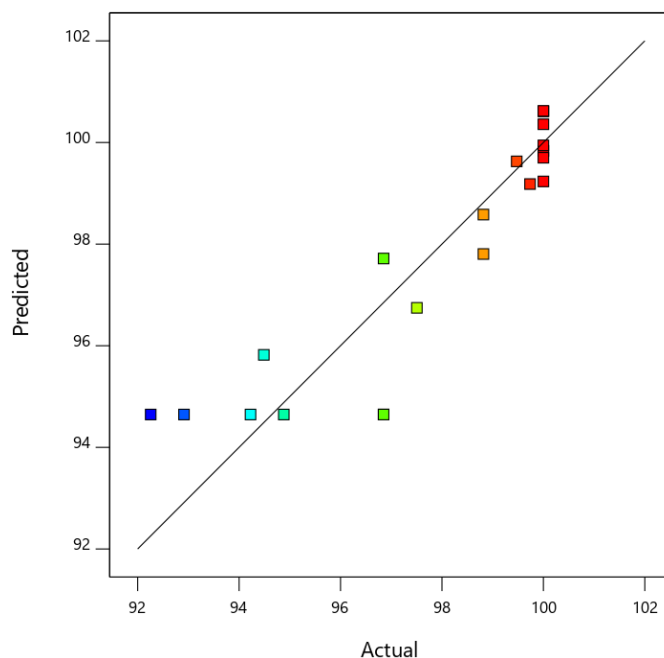
$$REMOCION_G = 210.3008 - 0.359119 A - 3.66407 B - 2.88778 C + 0.013143 AB + 0.009561 AC + 0.051682 BC$$

**Ecuación 25. Remoción del Glifosato – Mezcla concentración moderada – RO - Membrana GE – AK**

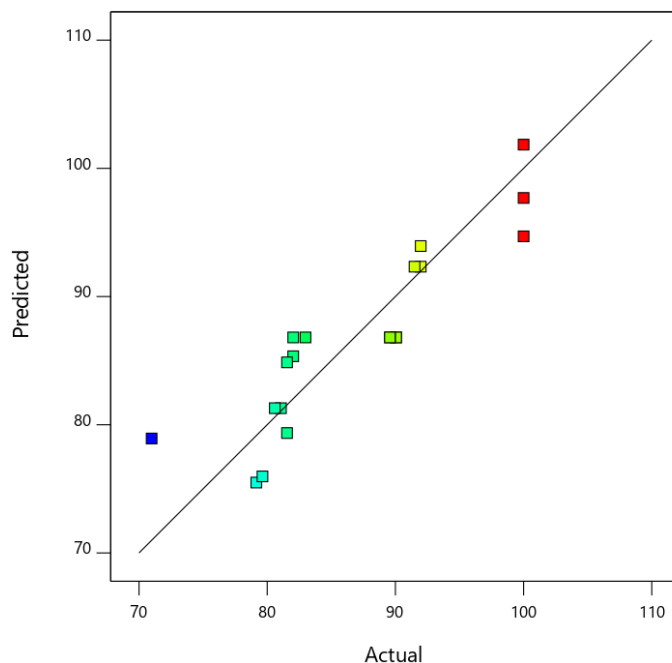
$$REMOCION_I = 835.12049 - 15.70633 A + 1.78122 B - 0.446719 C - 0.023292 AB - 0.02038 AC - 0.027469 BC + 0.088133 A^2 + 0.022254 B^2 + 0.037872 C^2$$

**Ecuación 26. Remoción del Ibuprofeno – Mezcla concentración moderada – RO - Membrana GE – AK**

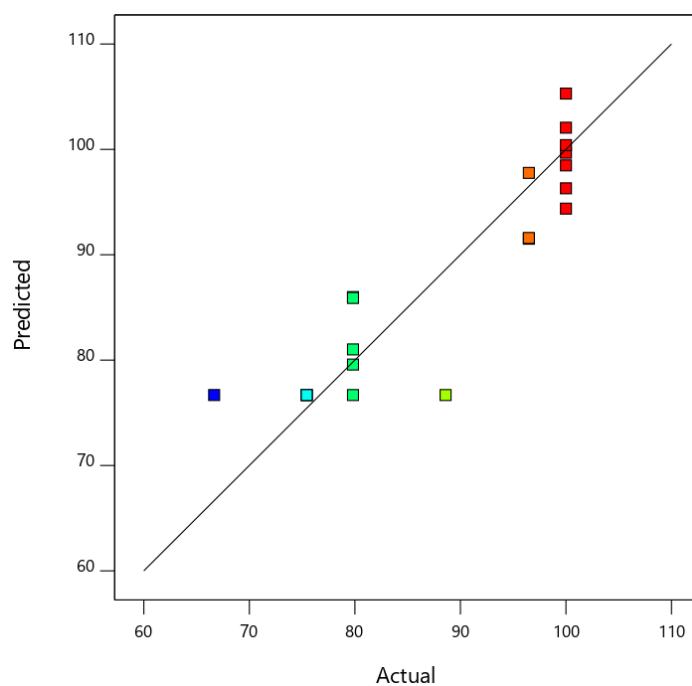
En la Figura 75, Figura 76, Figura 77; se puede observar la correlación entre las predicciones de los modelos y los valores actuales, observándose que la mayoría de los puntos se encontraban cerca de la línea de ajuste. Por tal motivo, los modelos desarrollados pueden considerarse adecuados para la predicción y optimización para la remoción del Paraquat, Glifosato e Ibuprofeno.



**Figura 75. Valores Predichos vs Actuales para la remoción del Paraquat de la Mezcla concentración baja – RO – GE-AK**

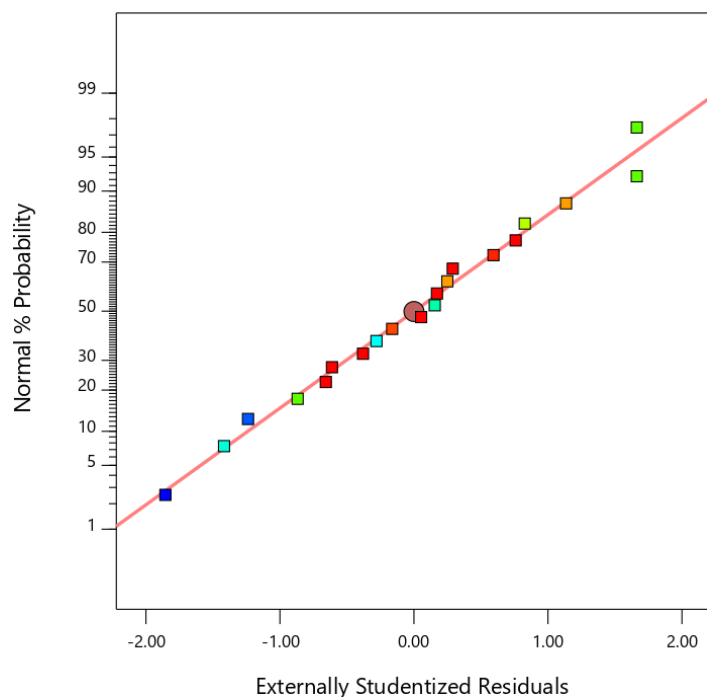


**Figura 76. Valores Predichos vs Actuales para la remoción del Glifosato de la Mezcla concentración baja – RO – GE-AK**

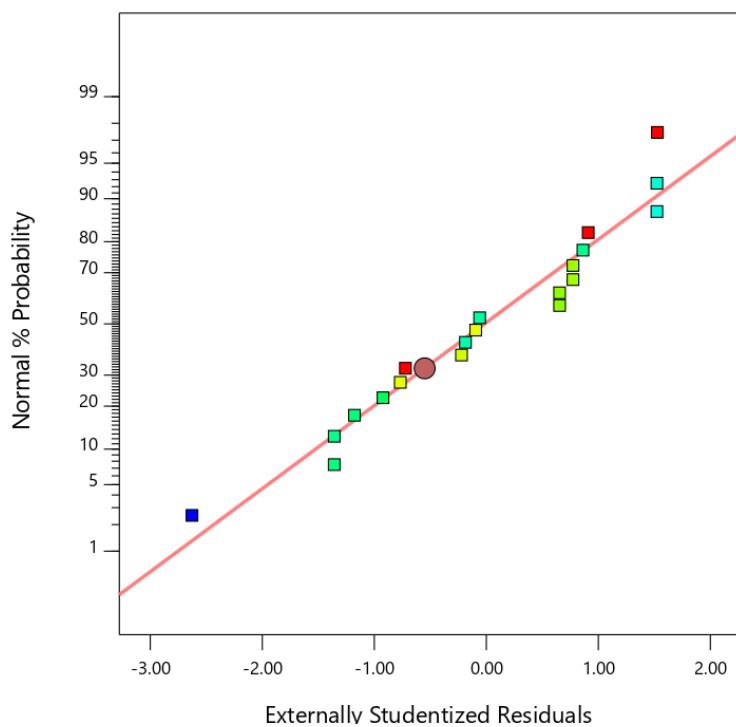


**Figura 77. Valores Predichos vs Actuales para la remoción del Ibuprofeno de la Mezcla concentración baja – RO– GE-AK**

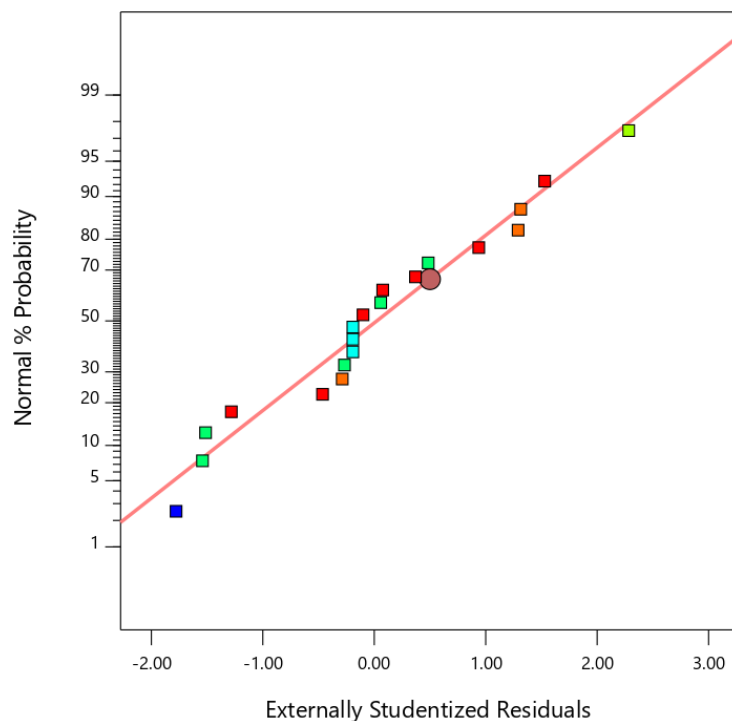
En la Figura 78, Figura 79, Figura 80; se puede observar el porcentaje de probabilidad normal de cada uno de los contaminantes en la mezcla, representado frente al residual, donde los datos tienen una distribución normal sin patrón o tendencia diferente.



**Figura 78. Porcentaje de probabilidad normal Vs residual para la remoción del Paraquat de la Mezcla concentración baja – RO – GE-AK**

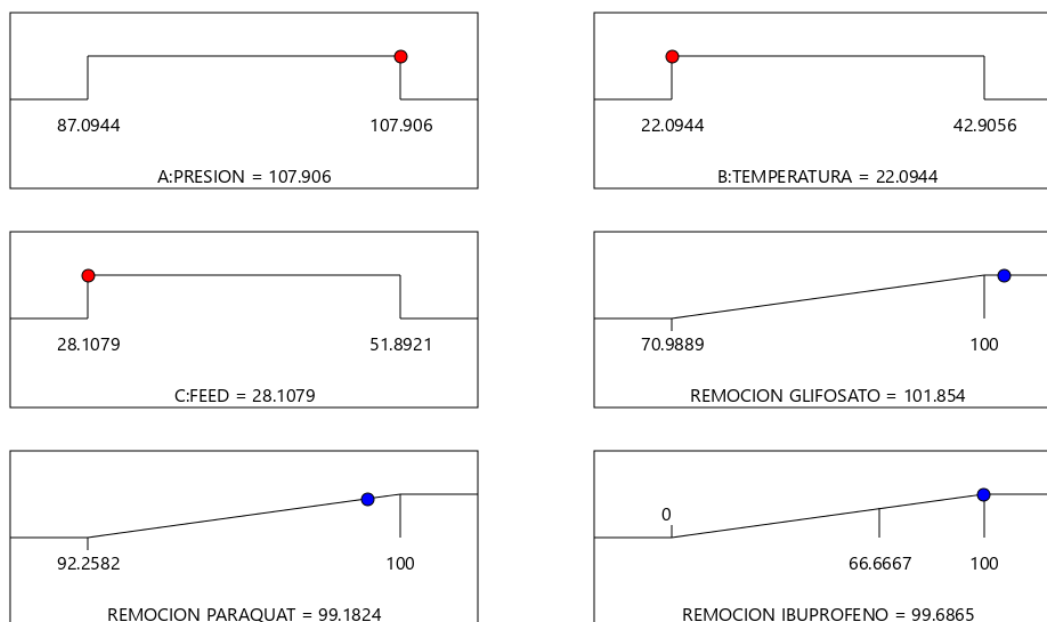


**Figura 79. Porcentaje de probabilidad normal Vs residual para la remoción del Glifosato de la Mezcla concentración baja – RO – GE-AK**



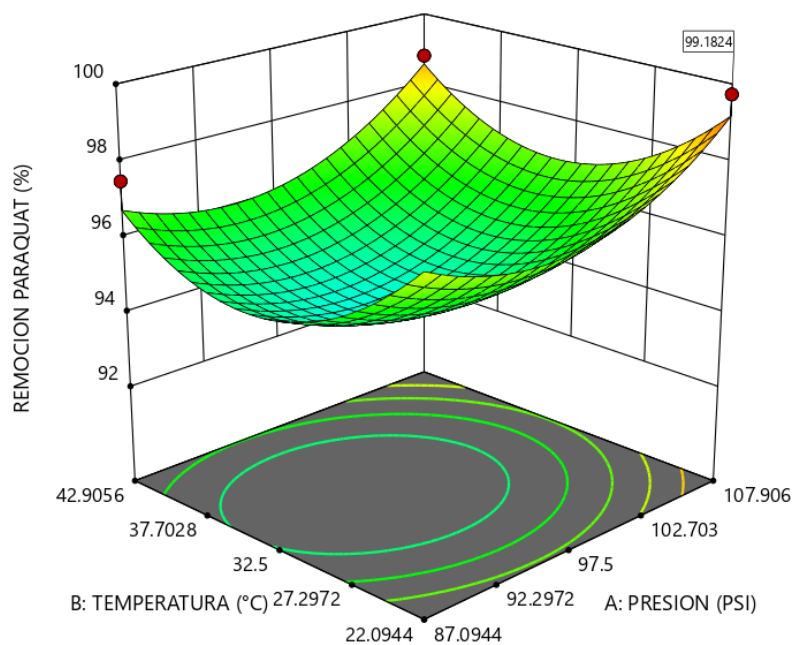
**Figura 80. Porcentaje de probabilidad normal Vs residual para la remoción del Ibuprofeno de la Mezcla concentración baja – RO – GE-AK**

Para la optimización del modelo se maximizo el valor del porcentaje de remoción del Paraquat, Glifosato e Ibuprofeno con respecto a los factores: presión, temperatura y velocidad del flujo de alimentación; obteniéndose 10 soluciones y de acuerdo con la deseabilidad los valores óptimos son los que se presentan en la Figura 81, Figura 82, Figura 83 y Figura 84.

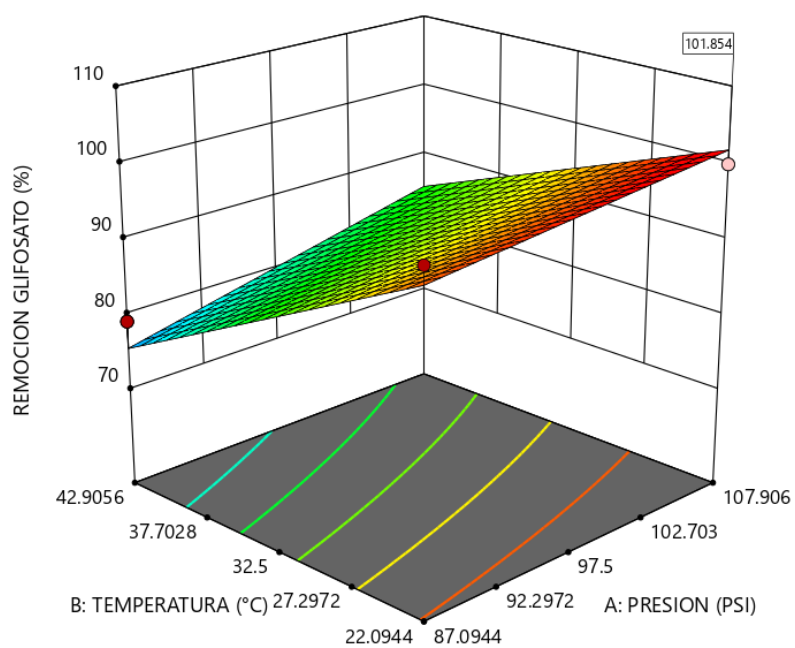


**Figura 81. Valores de Optimación del modelo para la remoción de la Mezcla concentración moderada – RO – GE-AK**

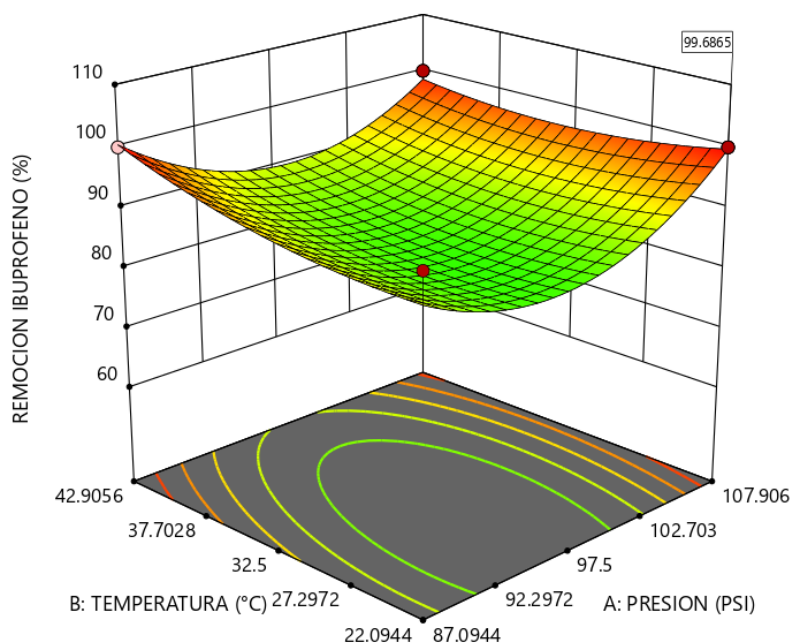




**Figura 82. Optimización del Modelo para la remoción del Paraquat de la Mezcla concentración moderada – RO – GE-AK**



**Figura 83. Optimización del Modelo para la remoción del Glifosato de la Mezcla concentración moderada – RO – GE-AK**



**Figura 84. Optimización del Modelo para la remoción del Ibuprofeno de la Mezcla concentración moderada – RO – GE-AK**

Con los datos de optimación del modelo, se confirmó que los porcentajes de remoción observados realizado por duplicado se encontraban dentro del rango predicho (Tabla 97), con un nivel de confianza del 95 %.

**Tabla 97. Confirmación del modelo para la remoción de la Mezcla concentración moderada – RO – GE-AK**

Respuesta	Predicho Media	Predicho Mediana	Observado	Std Dev Predicho	n	Std Dev Observado	95% PI low	95% PI high
REMOCION PARAQUAT	94.6476	94.6476	95.1449	1.57378	2	0.010145	91.7852	97.51
REMOCION GLIFOSATO	86.8151	86.8151	89.7725	4.22939	2	0.0211478	80.0389	93.5913
REMOCION IBUPROFENO	76.7901	76.7901	83.8632	6.80835	2	0.0331475	64.3069	89.0733

De acuerdo con el modelo y su confirmación, el valor óptimo observado de remoción para la mezcla a baja concentración es del  $95.14 \pm 0.01$  % para el Paraquat,  $89.77 \pm 0.02$  % para el Glifosato y  $83.87 \pm 0.03$  % para el Ibuprofeno; con los siguientes parámetros de operación: 107.9 psi, 22.1 °C y 28.1 Hz (velocidad del flujo de alimentación). Se puede observar que la remoción individual de cada sustancia es mayor en comparación a la mezcla de ellos, sobre todo para el Glifosato y el Ibuprofeno. Por otro lado, no se pueden comparar los resultados obtenidos con otros estudios, ya que no se encontró evidencia en la literatura científica donde se haya removido la mezcla de los tres CE's utilizando tratamientos de membrana.

#### 5.4.27. Mezcla de Glifosato + Paraquat + Ibuprofeno – Baja Concentración (Hallada en el agua potable) – NF (Membrana GE – CK)

Se preparó una mezcla de agua simulada con las concentraciones halladas en los ríos Pamplonita y Zulia, se realizaron 20 corridas por duplicado (Tabla 98 y Tabla 99) obteniendo los siguientes valores: un flux mínimo de 4.61 Lmh y 4.70 Lmh en la corrida N. 16., y un máximo de 15.20 Lmh y 15.50 Lmh en la corrida N. 15, ambos por debajo del rango de operación típico de la membrana, sin embargo, la máxima remoción fue del 100 %. Se obtuvo una remoción máxima del 100 %.

**Tabla 98. Diseño Experimental, Mezcla de Glifosato + Paraquat + Ibuprofeno ( $0.2160 \pm 0.0028 + 0.00137 \pm 0.00002 + 1$  ppm) – NF – Membrana (GE – CK)**

COR.	A: PRESION (PSI)	B: TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	R. PAQ (%)	D. Std.	R. GLF (%)	D. Std.	R. IBU (%)	D. Std.	FLUX (Lmh)
1	171.62	26.01	28.11	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	11.36
2	130.00	25.00	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	8.76
3	88.38	28.99	51.89	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	5.62
4	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	8.06
5	88.38	26.01	28.11	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	8.36
6	88.38	28.99	28.11	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	7.87
7	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	6.23
8	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	12.38
9	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	14.04
10	130.00	27.50	20.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	8.51
11	88.38	26.01	51.89	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	5.85
12	130.00	27.50	60.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	8.33
13	60.00	27.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	9.11
14	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	12.82
15	200.00	27.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	15.20
16	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	4.61
17	130.00	30.00	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	14.98
18	171.62	28.99	51.89	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	14.93
19	171.62	26.01	51.89	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	15.06
20	171.62	28.99	28.11	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	4.95

PAQ: Paraquat, GLF: Glifosato, IBU: Ibuprofeno

**Tabla 99. Diseño Experimental, Mezcla de Glifosato + Paraquat + Ibuprofeno ( $0.2045 \pm 0.0021 + 0.00018 \pm 0.00001 + 1$  ppm) – NF – Membrana (GE – CK)**

COR.	A: PRESION (PSI)	B: TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	R. PAQ (%)	D. Std.	R. GLF (%)	D. Std.	R. IBU (%)	D. Std.	FLUX (Lmh)
1	171.62	26.01	28.11	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	11.59
2	130.00	25.00	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	8.94
3	88.38	28.99	51.89	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	5.73
4	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	8.22
5	88.38	26.01	28.11	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	8.53
6	88.38	28.99	28.11	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	8.03

COR.	A:PRESION (PSI)	B:TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	R. PAQ (%)	D. Std.	R. GLF (%)	D. Std.	R. IBU (%)	D. Std.	FLUX (Lmh)
7	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	6.36
8	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	12.63
9	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	14.32
10	130.00	27.50	20.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	8.68
11	88.38	26.01	51.89	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	5.97
12	130.00	27.50	60.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	8.50
13	60.00	27.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	9.29
14	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	13.08
15	200.00	27.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	15.50
16	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	4.70
17	130.00	30.00	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	15.28
18	171.62	28.99	51.89	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	15.23
19	171.62	26.01	51.89	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	15.36
20	171.62	28.99	28.11	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	5.05

PAQ: Paraquat, GLF: Glifosato, IBU: Ibuprofeno

#### 5.4.28. Mezcla de Glifosato + Paraquat + Ibuprofeno – Moderada Concentración (1, 1, 1 ppm) – NF (Membrana GE – CK)

Se realizaron 20 corridas por duplicado (Tabla 100), obteniendo un flux mínimo de 4.52 Lmh en la corrida N. 16., y un máximo de 14.90 Lmh en la corrida N. 15, ambos por debajo del rango de operación típico de la membrana, sin embargo, la máxima remoción fue del 100 %.

*Tabla 100. Diseño Experimental, Mezcla moderada concentración – NF – Membrana (GE – CK)*

COR.	A:PRESION (PSI)	B:TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	R. PAQ (%)	D. Std.	R. GLF (%)	D. Std.	R. IBU (%)	D. Std.	FLUX (Lmh)
1	171.62	26.01	28.11	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	11.14
2	130.00	25.00	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	8.59
3	88.38	28.99	51.89	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	5.51
4	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	7.90
5	88.38	26.01	28.11	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	8.20
6	88.38	28.99	28.11	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	7.72
7	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	6.11
8	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	12.14
9	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	13.76
10	130.00	27.50	20.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	8.34
11	88.38	26.01	51.89	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	5.74
12	130.00	27.50	60.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	8.17
13	60.00	27.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	8.93
14	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	12.57
15	200.00	27.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	14.90
16	130.00	27.50	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	4.52
17	130.00	30.00	40.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	14.69
18	171.62	28.99	51.89	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	14.64
19	171.62	26.01	51.89	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	14.76

COR.	A: PRESION (PSI)	B: TEMP (°C)	C: VEL. FEED (Hz)	R. PAQ (%)	D. Std.	R. GLF (%)	D. Std.	R. IBU (%)	D. Std.	FLUX (Lmh)
20	171.62	28.99	28.11	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	4.85

PAQ: Paraquat, GLF: Glifosato, IBU: Ibuprofeno

A continuación, en la Tabla 101 se presenta un breve resumen de los datos obtenidos en la optimización para la remoción de cada uno de los CE's estudiados y la mezcla de ellos tanto a baja como a alta concentración.

**Tabla 101. Resumen de la Optimización**

Alta Concentración						
Tratamiento/ Membrana	Remoción Óptima – Individual (%)			Remoción Óptima – Mezcla (%)		
	Paraquat	Glifosato	Ibuprofeno	Paraquat	Glifosato	Ibuprofeno
RO/GE – AG	98.93 ± 0.01	97.90 ± 0.01	99.72 ± 0.01	98.54 ± 0.02	97.04 ± 0.04	97.69 ± 0.02
RO/GE - AK	-	-	-	-	-	-
NF/GE – CK	99.25 ± 0.01	99.19 ± 0.01	99.38 ± 0.02	99.12 ± 0.02	97.93 ± 0.02	96.93 ± 0.02
Moderada Concentración (1 ppm)						
Tratamiento/ Membrana	Remoción Óptima – Individual (%)			Remoción Óptima – Mezcla (%)		
	Paraquat	Glifosato	Ibuprofeno	Paraquat	Glifosato	Ibuprofeno
RO/GE – AG	100	100	100	100	100	100
RO/GE - AK	99.51 ± 0.01	100	99.464	95.14 ± 0.01	89.77 ± 0.02	83.87 ± 0.03
NF/GE – CK	100	100	100	100	100	100
Baja Concentración (Hallada en el agua Potable)						
Tratamiento/ Membrana	Remoción Óptima – Individual (%)			Remoción Óptima – Mezcla (%)		
	Paraquat	Glifosato	Ibuprofeno	Paraquat	Glifosato	Ibuprofeno
RO/GE – AG	100	100	-	100	100	100
RO/GE - AK	100	100	-	-	-	-
NF/GE – CK	100	100	-	100	100	100

Se puede observar que la remoción de cada uno de los CE's es más mayor cuando se estudia de manera individual esto puede ser debido a la interacción hay entre ellos, lo cual necesita una investigación más profunda. Por su parte, la remoción del Glifosato y el Paraquat es más eficiente utilizando membranas de RO, y en el Ibuprofeno NF. Además, que al utilizar una membrana que trabaja con una menor presión de operación como es el caso de la RO/GE – AK, la remoción es más baja.

### 5.5. Evaluación cuantitativa de riesgos por la presencia de los CE's seleccionados (Glifosato, Paraquat, Ibuprofeno) en el agua potable

Una vez determinada la presencia de los CE's estudiados en el agua potable, la evaluación cuantitativa del riesgo se realizó siguiendo el procedimiento descrito en la sección (3.4) de la siguiente manera:

- Identificación del Peligro: Esta fue apoyada con base en la información encontrada en la literatura, de acuerdo con las investigaciones que se han realizado en diferentes laboratorios tanto con animales como con seres humanos, para los CE's estudiados.

- b. La evaluación de la exposición se basó en la máxima concentración de los CE encontrados en el agua potable de las dos fuentes de abastecimiento (Río Pamplonita, Río Zulia) que surten al Área Metropolitana de Cúcuta.
- c. La relación dosis-respuesta se basó en el NOAEL más restrictivo y relevante encontrado en la literatura.
- d. La caracterización del riesgo se realizó mediante el cálculo del cociente de riesgo y de acuerdo con este se determinó si existe o no riesgo.

### ***Glifosato***

En la Tabla 102 se presentan los diferentes valores NOAEL encontrados en la literatura para el Glifosato y sus efectos críticos.

**Tabla 102. Valores NOAEL encontrados en la literatura para el Glifosato**

<b>NOAEL (mg/ kg-d)</b>	<b>Efectos Críticos</b>	<b>Referencia</b>
300	Efectos maternos y del desarrollo en ratas	[272]
50	Efectos maternos, peso fetal más bajo y un retraso en la osificación en conejos.	[272]
450	Una marcada toxicidad materna en conejos, se observó una incidencia ligeramente mayor de defectos del tabique interventricular.	[272]
6300	En ratones causaron una reducción en el aumento de peso corporal, el consumo de alimentos y la eficiencia y alteraciones en algunos parámetros hematológicos y de química clínica, con estos últimos hallazgos apuntando a toxicidad hepática	[272]
182	En perros Beagle ganancia de peso corporal, heces blandas, alteraciones en algunos parámetros hematológicos y de química clínica	[272]
400	Efectos del peso corporal materno y fetal en ratas	[273]
50	Descubrieron que alteraba significativamente la progresión de la pubertad, reducía la producción de testosterona y alteraba los túbulos seminíferos en ratas macho.	[274]
32	Identificada en un estudio de toxicidad de 26 meses en ratas alimentadas con Glifosato de grado técnico y utilizando un factor de incertidumbre de 100 (para la variación entre especies e intraespecies)	[231]
3.0	Reducción del aumento de peso corporal en un estudio de alimentación / oncogenicidad de ratas de dos años	[263]

Las regulaciones para la calidad del agua potable de Canadá establecen que la concentración máxima aceptable (MAC) de Glifosato es de 0.28 mg/L (280 µg/L), teniendo en cuenta el valor mínimo de NOAEL presentado en la Tabla 102, con un factor de incertidumbre de 100, 70 kg como el peso corporal promedio, 20% la proporción de la ingesta diaria total y 1.5 L/d de consumo medio diario de agua potable en un adulto [263] .

Teniendo en cuenta lo anterior, se tomó 3.0 mg/kg-d como el NOAEL más restrictivo para esta investigación, en la Tabla 103 se presenta la determinación de la TDI (Ingesta Diaria Tolerable).

**Tabla 103. Determinación de la Ingesta Diaria Tolerable de Glifosato (valor base para sustancias no cancerígenas)**

NOAEL	3,0 mg/ kg de peso corporal por día fue el NOAEL para la reducción del aumento de peso corporal en un estudio de alimentación / oncogenicidad de ratas de dos años
Punto de Salida	3,0 mg/ kg-d
Factor de incertidumbre (UF)	100
Ingesta Diaria Tolerable - TDI (NOAEL / UF)	0.03 mg/ kg-d

El valor de referencia (GV) para la exposición al Glifosato se calculó a partir de la Ecuación 6, donde la TDI es de 0.03 mg/kg por día, el peso corporal de 70 kg, la fracción de la TDI, P, del 20% y el consumo, C, de 1.5 litros por día; de acuerdo con los valores establecidos en las Directrices para la calidad del agua potable de Canadá. El resultado fue un valor de referencia de 0.28 mg/L por día. Sin embargo, la OMS establece valores diferentes, por ejemplo, el peso corporal de 60 kg, la fracción de la TDI, P, del 20% y el consumo, C, de 2.0 litros por día; por tal motivo calculó de los dos formas, para este caso, el valor de referencia fue 0.18 mg/L por día.

Una vez determinados estos valores se tomaron las concentraciones promedio de Glifosato encontradas en el agua potable de las dos fuentes de abastecimiento (Río Pamplonita y Zulía) y se calculó el cociente de riesgos de acuerdo con la Ecuación 7, dando como resultado un riesgo bajo, según las regulaciones para la calidad del agua potable de Canadá ( $HQ = 0.1 - 1.0$ ) y un riesgo de moderado según la OMS ( $HQ = 1.1 - 10$ ). Los resultados se presentan en la Tabla 104 y Tabla 105.

**Tabla 104. Determinación del Riesgo para el Glifosato (Directrices para la calidad del agua potable de Canadá)**

Río Pamplonita		Río Zulía	
GV (mg/L)	0.280	GV (mg/L)	0.280
ED (Concentración (mg/L))	0.216	ED (Concentración (mg/L))	0.204
HQ	0.771	HQ	0.728
Riesgo Bajo		Riesgo Bajo	

**Tabla 105. Determinación del Riesgo para el Glifosato (OMS)**

Río Pamplonita		Río Zulía	
GV (mg/L)	0.180	GV (mg/L)	0.180
ED (Concentración (mg/L))	0.216	ED (Concentración (mg/L))	0.204
HQ	1.200	HQ	1.133
Riesgo Moderado		Riesgo Moderado	

### **Paraquat**

En la Tabla 106 se presentan los diferentes valores NOAEL encontrados en la literatura para el Paraquat y sus efectos críticos.

**Tabla 106. Valores NOAEL encontrados en la literatura para el Paraquat**

NOAEL (mg/ kg-d)	Efectos Críticos	Referencia
0.45	Estudio de 1 año en perros Beagle determino toxicidad pulmonar	[113], [275]
0.55	Estudio de 13 semanas en perros Beagle determino toxicidad pulmonar	[275]
5.0	Estudio multigeneracional de toxicidad reproductiva, en ratas bebes	[275]
1.67	Estudio multigeneracional de toxicidad reproductiva, toxicidad parental en ratas	[275]
6.8	En un estudio de toxicidad dietética de 90 días con ratas, basado en los efectos pulmonares y de las células sanguíneas (microcitosis de eritrocitos). Los cambios en las células sanguíneas y pulmonares se asociaron con un aumento de peso reducido.	[276]
0.56	Estudio de toxicidad de 13 semanas con perros, el Paraquat administrado provocó una mayor incidencia de alveolitis en estos perros.	[276]
1.225	Las lesiones principales en perros fueron hiperplasia de las vías biliares y lesiones proliferativas en los pulmones. Se encontraron lesiones testiculares, degeneración de nervios periféricos, hidrocefalia e hiperplasia de vías biliares	[276]
1.5	Un estudio realizado en ratones que duro entre 97 y 99 semanas se observó hiperplasia alveolar y fue el único signo de toxicidad pulmonar	[276]

De acuerdo con los datos presentados anteriormente el NOAEL más restrictivo y relevante encontrado en la literatura es de 0.45 mg/kg de peso corporal por día, presentado por la EPA, donde se determinó toxicidad pulmonar en perros. En la Tabla 107 se presenta la determinación de la TDI.

**Tabla 107. Determinación de la Ingesta Diaria Tolerable de Paraquat (valor base para sustancias no cancerígenas)**

NOAEL	0.45 mg/ kg de peso corporal por día fue el NOAEL con toxicidad pulmonar en perros
Punto de Salida	0.45 mg/ kg-d
Factor de incertidumbre (UF)	100
Ingesta Diaria Tolerable - TDI (NOAEL / UF)	0.0045 mg/ kg-d

El valor de referencia (GV) para la exposición al Paraquat se calcula a partir de la Ecuación 6, donde la TDI es de 0.0045 mg/kg por día, el peso corporal de 60 kg, la fracción de la TDI, P, del 20% y el consumo, C, de 2.0 litros por día; de acuerdo con los valores establecidos por la OMS. El resultado fue un valor de referencia de 0.027 mg/L por día. Una vez determinado este valor se tomaron las concentraciones promedio de Paraquat encontradas en el agua potable de las dos fuentes de abastecimiento (Río Pamplonita, Río Zulia) y se calculó el cociente de riesgos de acuerdo con la Ecuación 7, dando como resultado que no existe riesgo ya que  $HQ < 0.1$ . Los resultados se presentan en la Tabla 108.



**Tabla 108. Determinación del Riesgo para el Paraquat**

Río Pamplonita		Río Zulia	
GV (mg/L)	0.027	GV (mg/L)	0.027
ED (Concentración (mg/L))	0.00018	ED (Concentración (mg/L))	0.00137
HQ	0.007	HQ	0.051
No existe riesgo		No existe riesgo	

**Ibuprofeno**

En la Tabla 109 se presentan los diferentes valores NOAEL encontrados en la literatura para el Ibuprofeno y sus efectos críticos.

**Tabla 109. Valores NOAEL encontrados en la literatura para el Ibuprofeno**

NOAEL (mg/ kg-d)	Efectos Críticos	Referencia
40	Se realizaron 4 estudios de toxicidad disponibles por dosis repetidas en monos donde el examen de los riñones reveló áreas de picaduras corticales	[277]
200	Estudio de toxicidad en ratas	[278]

De acuerdo con los datos presentados anteriormente el NOAEL más restrictivo y relevante encontrado en la literatura es de 40 mg/kg de peso corporal por día, presentado por la Agencia Europea de Sustancias y Mezclas Químicas (ECHA). En la Tabla 110 se presenta la determinación de la ingesta diaria tolerable.

**Tabla 110. Determinación de la dosis de referencia de Ibuprofeno (valor base para sustancias no cancerígenas)**

NOAEL	40 mg/ kg de peso corporal por día fue el NOAEL con toxicidad en monos.
Punto de Salida	40 mg/ kg-d
Factor de incertidumbre (UF)	100
Ingesta Diaria Tolerable - TDI (NOAEL / UF)	0.40 mg/ kg-d

El valor de referencia (GV) para la exposición al Ibuprofeno se calcula a partir de la Ecuación 6, donde la TDI es de 0.40 mg/kg por día, el peso corporal de 60 kg, la fracción de la TDI, P, del 20% y el consumo, C, de 2.0 litros por día; de acuerdo con los valores establecidos por la OMS. El resultado fue un valor de referencia de 2.4 mg/L por día. Una vez determinado este valor se tomaron las concentraciones promedio de Ibuprofeno encontradas en el agua potable de las dos fuentes de abastecimiento (Río Pamplonita, Río Zulia) y se calculó el cociente de riesgos de acuerdo con la Ecuación 7, dando como resultado que no existe riesgo ya que  $HQ < 0.1$ . Los resultados se presentan en la Tabla 111.

**Tabla 111. Determinación del Riesgo para el Ibuprofeno**

Río Pamplonita		Río Zulia	
GV (mg/L)	2.4	GV (mg/L)	2.4
ED (Concentración (mg/L))	<0.06	ED (Concentración (mg/L))	<0.06
HQ	<0.025	HQ	<0.025
No existe riesgo		No existe riesgo	

## 6. CONCLUSIONES

1. La caracterización fisicoquímica y microbiológica del agua cruda en los puntos de muestreo seleccionados de los Ríos Pamplonita y Zulia evidencia que existe contaminación por plaguicidas (agroquímicos), y que además se incumple lo establecido en la Resolución 2115 de 2007, en cuanto a niveles de Fosfatos, Hierro total y Coliformes totales y termotolerantes; lo cual, dadas las características socioeconómicas de la zona de estudio, es atribuible fuertemente a actividades antrópicas, entre las que se destacan el uso de fertilizantes y otros agroquímicos en la agricultura intensiva, a los vertimientos de aguas residuales domésticas e industriales y a la extracción industrial de carbón. Como resultado, el Índice de Calidad del Agua (ICA) para las fuentes mencionadas, se clasifica entre las categorías regular y aceptable, para los puntos analizados.
2. La evidencia analítica encontrada confirma preliminarmente la ocurrencia de los CEs seleccionados en los cuerpos de agua, así como en el agua potable que surte al Área Metropolitana de Cúcuta, lo cual indicaría que el sistema de potabilización utilizado actualmente es insuficiente para remover los CEs evaluados, pues se encontraron concentraciones de Glifosato y Paraquat en el agua potable.
3. De los dos herbicidas estudiados el Glifosato fue el de mayor concentración en todas las muestras bajo estudio; sin embargo, estuvo por debajo de los valores máximos permisibles establecidos normativamente para el agua potable en Estados Unidos, Canadá y Australia, no así para los establecidos en Reino Unido y la Unión Europea. Sin embargo, si estos mismos límites se aplican al agua cruda de la fuente superficial, se observa que no se cumpliría con la legislación establecida en Reino Unido, la Unión Europea y Canadá.
4. Se determinó que la concentración del Paraquat detectada cumple con las normas establecidas a nivel internacional, para agua potable y cruda.
5. La concentración del Ibuprofeno detectada en el agua potable se encuentra por debajo de los límites máximos permisibles en Australia.
6. A nivel nacional, el Artículo 8 de la Resolución 2115 de 2007, contempla que la suma total de las concentraciones de plaguicidas no podrá ser superior a 0.1 mg/L, por lo cual, ninguno de los puntos de muestreo del agua superficial cruda y agua potable de los ríos Pamplonita y Zulia estaría cumpliendo con la normativa nacional ya que la sumatoria de la concentración de los dos herbicidas considerados (Glifosato y Paraquat) sobrepasa dicho valor.
7. La optimización del modelo y los ensayos experimentales realizados permitieron determinar la máxima remoción experimental de cada uno de los CEs estudiados, generando excelentes resultados con cualquiera de las membranas utilizadas; no

obstante, la NF fue más eficiente para Glifosato y el Paraquat y la RO para el Ibuprofeno. Al analizar las remociones de altas concentraciones de manera individual el Ibuprofeno reportó los más altos valores tanto con la membrana RO/GE-AG como con la NF/GE-CK, sin embargo, en la mezcla la mayor remoción la tuvo el Paraquat con ambas membranas. Para el caso de la remoción a moderadas y bajas concentraciones de forma individual, el Glifosato tuvo los mayores resultados (100 %) con las tres membranas (RO/GE-AG, RO/GE-AK y NF/GE-CK); en la mezcla la remoción disminuyó para los tres CE's sobre todo para el Ibuprofeno y el Glifosato. Por su parte, con las tres membranas se logró remover el 100 % de los concentraciones halladas en el agua potable de los ríos Pamplonita y Zulia.

8. En cuanto a la evaluación de riesgos para la salud humana, y considerando las concentraciones encontradas, el Paraquat y el Ibuprofeno presentarían un riesgo bajo. Por su parte, el Glifosato, según las directrices para la calidad del agua potable de Canadá, se encontraría en riesgo bajo y para la Organización Mundial de la Salud (OMS), en riesgo moderado, estableciendo que no existiría aparentemente una relación entre normativas internacionales, ya que tienen parámetros diferentes, y por otro lado, advirtiendo que, en la medida que aumente la utilización de cualquiera de estos herbicidas en el área de estudio o la que tiene influencia sobre ella, el riesgo podrá aumentar de manera significativa dada que esto producirá una mayor concentración de éstos en el agua.
9. Con la realización de este proyecto se evidencia la presencia de productos agroquímicos en el ambiente, particularmente en los cuerpos de agua, los cuáles son utilizados para múltiple propósitos por los habitantes de la región.

## **7. RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS**

1. Se recomienda a las Autoridades Ambientales y de Salud del nivel Nacional, legislar de en forma específica con relación al monitoreo y límites permisibles de contaminantes emergentes en el agua potable, así como en las fuentes superficiales de captadas para agua potable. Para esto se sugiere agruparlos y establecer límites por sumatoria de la concentración allá, de acuerdo con los siguientes grupos:
  - Medicamentos
  - Sustancias derivadas de productos de cuidado y aseo personal
  - Aditivos alimenticios
  - Agroquímicos
  - Otros aditivos industriales
  - Nanomateriales

2. Se recomienda a las Autoridades Ambientales y de Salud del nivel nacional actualizar el Reglamento del Sector de Agua y Saneamiento (RAS) para incluir directrices exigibles técnicamente que establezcan la obligatoriedad, teniendo en cuenta los contextos locales, de introducir tratamientos avanzados de potabilización, que permitan remover efectivamente los contaminantes emergentes.
3. En el ámbito internacional, se recomienda que, a través de los organismos multilaterales de Salud y Ambiente, el país promueva la elaboración de una Hoja de Ruta para el desarrollo e implementación de una Guía única para el diagnóstico, monitoreo, control de contaminantes emergentes en el agua, así como que establezca unas directrices para su tratamiento y remoción en los sistemas de tratamiento.
4. Se recomienda igualmente, que las Autoridades Ambientales y de Salud establezcan una normativa que obligue a las empresas farmacéuticas e industriales, a informar en los empaques y/o recetas de sus productos a cerca de la toxicidad y efectos adversos que pueden generar sus productos o derivados una vez lleguen a los ecosistemas.
5. Es necesario realizar estudios con un alcance mayor, los cuales incluyan otros CEs no incluidos en el presente estudio; pero cuyo efecto puede ser igualmente adverso para los ecosistemas y las personas.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Instituto de Hidrología Meteorología y Estudios Ambientales. IDEAM, *Estudio Nacional del Agua 2018*. 2019.
- [2] EVALUACIONES AGROPECUARIAS MUNICIPALES, “Principales cultivos por área sembrada 2017,” *Minagricultura*, p. 1, 2017, [Online]. Available: [papers2://publication/uuid/ACFE501A-6C84-4E5F-A8C8-093585D04C83](https://papers2://publication/uuid/ACFE501A-6C84-4E5F-A8C8-093585D04C83).
- [3] A. Cuevas and B. Puentes, “El manejo de las malezas en el programa AMTEC,” *FEDEARROZ*, pp. 1–70, 2018, [Online]. Available: [http://www.fedearroz.com.co/docs/cartilla\\_malezas.pdf](http://www.fedearroz.com.co/docs/cartilla_malezas.pdf).
- [4] J. Beaman, W. Co-chair, D. Eignor, and L. Huff, “AQUATIC LIFE CRITERIA FOR CONTAMINANTS OF EMERGING CONCERN Prepared by the,” 2008.
- [5] O. Rozas, C. Vidal, C. Baeza, W. F. Jardim, A. Rossner, and H. D. Mansilla, “Organic micropollutants (OMPs) in natural waters: Oxidation by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment and toxicity assessment,” *Water Research*, vol. 98, pp. 109–118, 2016, doi: 10.1016/j.watres.2016.03.069.
- [6] M. Becerra-Herrera, V. Miranda, D. Arismendi, and P. Richter, “Chemometric optimization of the extraction and derivatization of parabens for their determination in water samples by rotating-disk sorptive extraction and gas chromatography mass spectrometry,” *Talanta*, vol. 176, no. August 2017, pp. 551–557, 2018, doi: 10.1016/j.talanta.2017.08.071.
- [7] M. Martinez and G. A. Peñuela, “Analysis of triclosan and 4n-nonylphenol in Colombian reservoir water by gas chromatography-mass spectrometry,” *Water and Environment Journal*, vol. 27, no. 3, pp. 387–395, 2013, doi: 10.1111/j.1747-6593.2012.00360.x.
- [8] C. P. da Silva, E. S. Emídio, and M. R. R. de Marchi, “The occurrence of UV filters in natural and drinking water in São Paulo State (Brazil),” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 22, no. 24, pp. 19706–19715, 2015, doi: 10.1007/s11356-015-5174-3.
- [9] L. Griffero *et al.*, “Basin-scale monitoring and risk assessment of emerging contaminants in South American Atlantic coastal lagoons,” *Science of the Total Environment*, vol. 697, p. 134058, 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.134058.
- [10] Y. Elorriaga, D. J. Marino, P. Carriquiriborde, and A. E. Ronco, “Screening of pharmaceuticals in surface water bodies of the Pampas region of Argentina,” *International Journal of Environment and Health*, vol. 6, no. 4, pp. 330–339, 2013, doi: 10.1504/IJENVH.2013.056974.
- [11] L. Ascar, I. Ahumada, A. López, F. Quintanilla, and K. Leiva, “Nonsteroidal anti-inflammatory drug determination in water samples by HPLC-DAD under isocratic conditions,” *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 24, no. 7, pp. 1160–1166, 2013, doi: 10.5935/0103-5053.20130150.
- [12] M. A. Monteiro *et al.*, “Development and validation of liquid chromatography-Tandem mass spectrometry methods for determination of beta-lactams, macrolides, fluoroquinolones, sulfonamides and tetracyclines in surface and drinking water from Rio de Janeiro, Brazil,” *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 29, no. 4, pp. 801–813, 2018, doi: 10.21577/0103-5053.20170203.

- [13] T. E. Félix-Cañedo, J. C. Durán-Álvarez, and B. Jiménez-Cisneros, "The occurrence and distribution of a group of organic micropollutants in Mexico City's water sources," *Science of the Total Environment*, vol. 454–455, pp. 109–118, 2013, doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.02.088.
- [14] L. E. Lesser *et al.*, "Survey of 218 organic contaminants in groundwater derived from the world's largest untreated wastewater irrigation system: Mezquital Valley, Mexico," *Chemosphere*, vol. 198, pp. 510–521, 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.01.154.
- [15] Z. I. González-Acevedo, M. A. García-Zarate, and I. P. Flores-Lugo, "Emerging contaminants and nutrients in a saline aquifer of a complex environment," *Environmental Pollution*, vol. 244, pp. 885–897, 2019, doi: 10.1016/j.envpol.2018.10.104.
- [16] A. Pérez-Parada, S. Niell, M. Colazzo, N. Besil, V. Cesio, and H. Heinzen, "Evaluación Preliminar de la Ocurrencia de Contaminantes Emergentes en Aguas Residuales de Montevideo, Uruguay Preliminary evaluation of emerging contaminants presence in sewage waters in Montevideo, Uruguay," *7mo. Congreso de Medio Ambiente*, pp. 2–19, 2012.
- [17] J. P. Arrubla, J. A. Cubillos, C. A. Ramírez, J. A. Arredondo, C. A. Arias, and D. Paredes, "Pharmaceutical and personal care products in domestic wastewater and their removal in anaerobic treatment systems: Septic tank – Up flow anaerobic filter," *Ingeniería e Investigación*, vol. 36, no. 1, pp. 70–78, 2016, doi: 10.15446/ing.investig.v36n1.53076.
- [18] R. S. Porto, C. Rodrigues-Silva, J. Schneider, and S. Rath, "Benzimidazoles in wastewater: Analytical method development, monitoring and degradation by photolysis and ozonation," *Journal of Environmental Management*, vol. 232, no. May 2018, pp. 729–737, 2019, doi: 10.1016/j.jenvman.2018.11.121.
- [19] P. A. Babay, R. F. Itria, E. E. Romero Ale, E. T. Becquart, and E. A. Gautier, "Ubiquity of Endocrine Disruptors Nonylphenol and Its Mono- and Di-Ethoxylates in Freshwater, Sediments, and Biosolids Associated with High and Low Density Populations of Buenos Aires, Argentina," *Clean - Soil, Air, Water*, vol. 42, no. 6, pp. 731–737, 2014, doi: 10.1002/clen.201300230.
- [20] R. G. De Waisbaum, C. Rodriguez, and N. S. Nudelman, "Determination of TBT in water and sediment samples along the Argentine Atlantic coast," *Environmental Technology*, vol. 31, no. 12, pp. 1335–1342, 2010, doi: 10.1080/09593331003720615.
- [21] A. Bertin, P. A. Inostroza, and R. A. Quiñones, "Estrogen pollution in a highly productive ecosystem off central-south Chile," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 62, no. 7, pp. 1530–1537, 2011, doi: 10.1016/j.marpolbul.2011.04.002.
- [22] A. Díaz and A. Peña-Alvarez, "A Simple Method for the Simultaneous Determination of Pharmaceuticals and Personal Care Products in River Sediment by Ultrasound-Assisted Extraction Followed by Solid-Phase Microextraction Coupled with Gas Chromatography-Mass Spectrometry," *Journal of Chromatographic Science*, vol. 55, no. 9, pp. 946–953, 2017, doi: 10.1093/chromsci/bmx058.
- [23] F. Riva, S. Castiglioni, E. Fattore, A. Manenti, E. Davoli, and E. Zuccato, "Monitoring emerging contaminants in the drinking water of Milan and assessment of the human risk," *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, vol. 221, no. 3, pp. 451–457, 2018, doi: 10.1016/j.ijheh.2018.01.008.

- [24] A. Gogoi, P. Mazumder, V. K. Tyagi, G. G. Tushara Chaminda, A. K. An, and M. Kumar, "Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review," *Groundwater for Sustainable Development*, vol. 6, no. September 2017, pp. 169–180, 2018, doi: 10.1016/j.gsd.2017.12.009.
- [25] E. Gracia-Lor, M. Martínez, J. V. Sancho, G. Peñuela, and F. Hernández, "Multi-class determination of personal care products and pharmaceuticals in environmental and wastewater samples by ultra-high performance liquid-chromatography-tandem mass spectrometry," *Talanta*, vol. 99, pp. 1011–1023, 2012, doi: 10.1016/j.talanta.2012.07.091.
- [26] C. A. Madera-Parra, E. M. Jiménez-Bambague, A. F. Toro-Vélez, J. A. Lara-Borrero, D. F. Bedoya-Ríos, and V. Duque-Pardo, "Estudio exploratorio de la presencia de microcontaminantes en el ciclo urbano del agua en Colombia: Caso de estudio Santiago de Cali," *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, vol. 34, no. 3, pp. 475–487, 2018, doi: 10.20937/RICA.2018.34.03.10.
- [27] J. A. Lara Borrero, D. F. Bedoya Rios, J. G. Maldonado, and S. J. Bogotá, "Occurrence of some emerging contaminants in the urban water cycle Bogota," no. 5, [Online]. Available: [www.acodal.org.co](http://www.acodal.org.co).
- [28] D. M. Castillo, J. F. Rojas, C. F. Puerto, N. A. Villalba, and D. C. Córdoba, *Estudio sectorial de los servicios públicos domiciliarios de acueducto y alcantarillado 2018*. 2019.
- [29] la Opinión, "Río Zulia , en riesgo por contaminación," *La Opinión*, Cúcuta, Feb. 05, 2018.
- [30] W. J. L. P. S. Goh and W. J. L. A. F. Ismail, "Removal of Pharmaceutical Contaminants from Aqueous Medium: A State-of-the-Art Review Based on Paracetamol," *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2020, doi: 10.1007/s13369-020-04446-1.
- [31] O. M. Rodriguez-Narvaez, J. M. Peralta-Hernandez, A. Goonetilleke, and E. R. Bandala, "Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review," *Chemical Engineering Journal*, vol. 323, pp. 361–380, 2017, doi: 10.1016/j.cej.2017.04.106.
- [32] C. Sophia A. and E. C. Lima, "Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 150, no. June 2017, pp. 1–17, 2018, doi: 10.1016/j.ecoenv.2017.12.026.
- [33] S. Moran, "Clean water unit operation design," in *An Applied Guide to Water and Effluent Treatment Plant Design*, 2018, pp. 69–100.
- [34] Ministerio de la Proteccion Social, "Decreto 1575 de 2007." Bogota, pp. 1–14, 2006.
- [35] Ministerio de Vivienda Ciudad y Territorio, "Resolución 0330 de 2017," *Ministerio de Vivienda, Ciudad y Territorio. República de Colombia*. p. 182, 2017, [Online]. Available: <http://www.minvivienda.gov.co/ResolucionesAgua/0330-2017.pdf>.
- [36] Ministerio de Salud y Protección Social, "Consumo Humano – Inca 2017," 2019.
- [37] M. Gavrilesescu, K. Demnerová, J. Aamand, S. Agathos, and F. Fava, "Emerging pollutants in the environment: Present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation," *New Biotechnology*, vol. 32, no. 1, pp. 147–156, 2015, doi: 10.1016/j.nbt.2014.01.001.

- [38] I. B. Gomes, J. Y. Maillard, L. C. Simões, and M. Simões, “Emerging contaminants affect the microbiome of water systems—strategies for their mitigation,” *npj Clean Water*, vol. 3, no. 1, 2020, doi: 10.1038/s41545-020-00086-y.
- [39] J. Ye, C. Rensing, J. Su, and Y. G. Zhu, “From chemical mixtures to antibiotic resistance,” *Journal of Environmental Sciences (China)*, vol. 62, pp. 138–144, 2017, doi: 10.1016/j.jes.2017.09.003.
- [40] G. K. Elmund, S. M. Morrison, D. W. Grant, and M. P. Nevins, “Role of excreted chlortetracycline in modifying the decomposition process in feedlot waste,” *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 6, no. 2, pp. 129–132, 1971, doi: 10.1007/BF01540093.
- [41] A. M. Botero-Coy *et al.*, “An investigation into the occurrence and removal of pharmaceuticals in Colombian wastewater,” *Science of the Total Environment*, vol. 642, pp. 842–853, 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.06.088.
- [42] C. A. Arias Villamizar and A. Escudero De Fonseca, “Estudio preliminar de la presencia de compuestos emergentes en las aguas residuales del Hospital Universidad del Norte,” *Hacia la sustentabilidad: Los residuos sólidos como fuente de energía y materia prima. Simposio Iberoamericano de Ingeniería de Residuos Encuentro Nacional de Expertos en Residuos Sólidos*, 2011.
- [43] Superintendencia de Servicios Públicos Domiciliarios., “Evaluación Integral de Prestadores Aguas Kpital Cúcuta S.A. E.S.P,” pp. 1–45, 2014, [Online]. Available: [https://www.superservicios.gov.co/sites/default/archivos/Acueducto%2C alcantarillado y aseo/Acueducto y Alcantarillado/2018/Sep/e.i.-cucuta.pdf%0Ahttp://www.superservicios.gov.co/content/download/6405/56208/version/1/file/E.I.-CUCUTA.pdf](https://www.superservicios.gov.co/sites/default/archivos/Acueducto%2C%20alcantarillado%20y%20aseo/Acueducto%20y%20Alcantarillado/2018/Sep/e.i.-cucuta.pdf%0Ahttp://www.superservicios.gov.co/content/download/6405/56208/version/1/file/E.I.-CUCUTA.pdf).
- [44] M. Taheran, M. Naghdi, S. K. Brar, M. Verma, and R. Y. Surampalli, “Emerging contaminants: Here today, there tomorrow!,” *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, vol. 10, no. February, pp. 122–126, 2018, doi: 10.1016/j.enmm.2018.05.010.
- [45] D. Buffin and T. Jewell, “Health and environmental impacts of glyphosate,” no. July. Pesticide Action Network UK, pp. 1–40, 2001.
- [46] World Health Organisation (WHO), “Glyphosate. Environmental Health Criteria 159,” *The International Programme on Chemical Safety (IPCS)*. The, Geneva, p. 181, 1994, doi: 10.1007/BF02985531.
- [47] T. C. Marrs and A. Adjei, “Paraquat,” *JMPR*, pp. 203–266, 2003.
- [48] E. Diamanti-Kandarakis *et al.*, “Endocrine-disrupting chemicals: An Endocrine Society scientific statement,” *Endocrine Reviews*, vol. 30, no. 4, pp. 293–342, 2009, doi: 10.1210/er.2009-0002.
- [49] F. Pomati *et al.*, “Effects of a complex mixture of therapeutic drugs at environmental levels on human embryonic cells,” *Environmental Science and Technology*, vol. 40, no. 7, pp. 2442–2447, 2006, doi: 10.1021/es051715a.



- [50] S. Nandipati and I. Litvan, "Environmental exposures and Parkinson's disease," *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 13, no. 9, 2016, doi: 10.3390/ijerph13090881.
- [51] Arysta Lifescience Colombia S.A.S., "FICHA TÉCNICA GLIFOSOL SL." p. 5, 2017, [Online]. Available: [http://www.arysta.com.co/PDF-FILES/GlifosolProducto/F.T.GLIFOSOL SL \(vr. 2\).pdf](http://www.arysta.com.co/PDF-FILES/GlifosolProducto/F.T.GLIFOSOL SL (vr. 2).pdf).
- [52] Arysta Lifescience Colombia S.A.S., "FICHA TÉCNICA CALLICUAT." p. 5, 2014, [Online]. Available: <https://recintodelpensamiento.com/ComiteCafeteros/HojasSeguridad/Files/Fichas/FTCalliquat20141029202856.pdf>.
- [53] A. Cuevas Medina and J. D. Gómez, "Distribucion de poblaciones de arroz maleza en fincas arroceras del Norte de Santander, Colombia," *Ergomix*, pp. 1–12, 2018, [Online]. Available: <https://www.engormix.com/agricultura/articulos/distribucion-poblaciones-arroz-maleza-t42543.htm>.
- [54] C. A. R. de la F. N. CORPONOR, "Plan de Acción 2020 - 2023." pp. 1–132, 2020, [Online]. Available: [https://corponor.gov.co/corponor/PLAN\\_ACCION\\_2020\\_2023/CAP\\_1\\_MARCO\\_GENERAL\\_PAI\\_2020-2023.pdf](https://corponor.gov.co/corponor/PLAN_ACCION_2020_2023/CAP_1_MARCO_GENERAL_PAI_2020-2023.pdf).
- [55] J. Rendón-Von Osten and R. Dzul-Caamal, "Glyphosate residues in groundwater, drinking water and urine of subsistence farmers from intensive agriculture localities: A survey in Hopelchén, Campeche, Mexico," *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 14, no. 6, 2017, doi: 10.3390/ijerph14060595.
- [56] E. Stavra *et al.*, "Simultaneous determination of paraquat and atrazine in water samples with a white light reflectance spectroscopy biosensor," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 359, no. July, pp. 67–75, 2018, doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.07.029.
- [57] R. Rial-Otero, B. Cancho-Grande, C. Perez-Lamela, J. Simal-Gándara, and M. Arias-Estévez, "Simultaneous determination of the herbicides diquat and paraquat in water," *Journal of Chromatographic Science*, vol. 44, no. 9, pp. 539–542, 2006, doi: 10.1093/chromsci/44.9.539.
- [58] J. A. Oh, J. B. Lee, S. H. Lee, and H. S. Shin, "Ultra-trace level determination of diquat and paraquat residues in surface and drinking water using ion-pair liquid chromatography with tandem mass spectrometry: A comparison of direct injection and solid-phase extraction methods," *Journal of Separation Science*, vol. 37, no. 20, pp. 2900–2910, 2014, doi: 10.1002/jssc.201400551.
- [59] C. W. Pai, D. Leong, C. Y. Chen, and G. S. Wang, "Occurrences of pharmaceuticals and personal care products in the drinking water of Taiwan and their removal in conventional water treatment processes," *Chemosphere*, vol. 256, p. 127002, 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127002.
- [60] P. Paíga, L. H. M. L. M. Santos, and C. Delerue-Matos, "Development of a multi-residue method for the determination of human and veterinary pharmaceuticals and some of their metabolites in aqueous environmental matrices by SPE-UHPLC–MS/MS," *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, vol. 135, pp. 75–86, 2017, doi: 10.1016/j.jpba.2016.12.013.

- [61] S. Üstün-Odabaşı, B. Maryam, N. Özdemir, and H. Büyükgüngör, "Occurrence and seasonal variations of pharmaceuticals and personal care products in drinking water and wastewater treatment plants in Samsun, Turkey," *Environmental Earth Sciences*, vol. 79, no. 12, 2020, doi: 10.1007/s12665-020-09047-7.
- [62] L. P. Padhye, H. Yao, F. T. Kung'u, and C. H. Huang, "Year-long evaluation on the occurrence and fate of pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disrupting chemicals in an urban drinking water treatment plant," *Water Research*, vol. 51, pp. 266–276, 2014, doi: 10.1016/j.watres.2013.10.070.
- [63] G. Qingling, Z. Liqin, G. Shu, X. Bailong, W. Xinyang, and Y. Yueping, "Study on reverse osmosis for drinking water purification in sudden natural disaster emergency," *Zhejiang University Journals*, vol. 44, no. 6, pp. 666–674, 2017, [Online]. Available: <http://www.zjujournals.com/sci/CN/abstract/abstract2598.shtml>.
- [64] S. Khalaf *et al.*, "Efficiency of advanced wastewater treatment plant system and laboratory-scale micelle-clay filtration for the removal of ibuprofen residues," *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, vol. 48, no. 9, pp. 814–821, 2013, doi: 10.1080/03601234.2013.781372.
- [65] C. Fortes *et al.*, "Occupational Exposure to Pesticides with Occupational Sun Exposure Increases the Risk for Cutaneous Melanoma," *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, vol. 58, no. 4, pp. 370–375, 2016, doi: 10.1097/JOM.0000000000000665.
- [66] C. Jayasumana, S. Gunatilake, and P. Senanayake, "Glyphosate, hard water and nephrotoxic metals: Are they the culprits behind the epidemic of chronic kidney disease of unknown etiology in Sri Lanka?," *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 11, no. 2, pp. 2125–2147, 2014, doi: 10.3390/ijerph110202125.
- [67] R. Mesnage, N. Defarge, J. Spirooux de Vendôme, and G. E. Séralini, "Potential toxic effects of glyphosate and its commercial formulations below regulatory limits," *Food and Chemical Toxicology*, vol. 84, pp. 133–153, 2015, doi: 10.1016/j.fct.2015.08.012.
- [68] K. Fluegge and K. Fluegge, "Glyphosate use predicts healthcare utilization for ADHD in the healthcare cost and utilization project net (HCUPnet): A two-way fixed-effects analysis," *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 25, no. 4, pp. 1489–1503, 2016, doi: 10.15244/pjoes/61742.
- [69] M. Kwiatkowska, E. Reszka, K. Woźniak, E. Jabłońska, J. Michałowicz, and B. Bukowska, "DNA damage and methylation induced by glyphosate in human peripheral blood mononuclear cells (in vitro study)," *Food and Chemical Toxicology*, vol. 105, pp. 93–98, 2017, doi: 10.1016/j.fct.2017.03.051.
- [70] E. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, "National Primary Drinking Water Guidelines," *Epa 816-F-09-004*, vol. 1, p. 7, 2009, [Online]. Available: [https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-06/documents/npwdr\\_complete\\_table.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-06/documents/npwdr_complete_table.pdf).
- [71] M. Watts, P. Clausen, A. Lyssimachou, G. Schutte, R. Guadagnini, and E. Marquez, "Glyphosate," *Pesticide Action Network International*. PAN Asia Pacific, Malaysia, 2016.
- [72] T. Nawaz and S. Sengupta, *Chapter 4 - Contaminants of Emerging Concern: Occurrence, Fate, and Remediation*. Elsevier Inc., 2018.

- [73] X. Bai *et al.*, “Occurrence, distribution, and seasonality of emerging contaminants in urban watersheds,” *Chemosphere*, vol. 200, pp. 133–142, 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.02.106.
- [74] L. Martín-Pozo, B. de Alarcón-Gómez, R. Rodríguez-Gómez, M. T. García-Córcoles, M. Çipa, and A. Zafra-Gómez, “Analytical methods for the determination of emerging contaminants in sewage sludge samples. A review,” *Talanta*, vol. 192, no. June 2018, pp. 508–533, 2019, doi: 10.1016/j.talanta.2018.09.056.
- [75] J. Wilkinson, P. S. Hooda, J. Barker, S. Barton, and J. Swinden, “Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field,” *Environmental Pollution*, vol. 231, pp. 954–970, 2017, doi: 10.1016/j.envpol.2017.08.032.
- [76] G. Bloom, G. B. Merrett, A. Wilkinson, V. Lin, and S. Paulin, “Antimicrobial resistance and universal health coverage,” *BMJ Global Health*, vol. 2, no. 4, pp. 1–6, 2017, doi: 10.1136/bmjgh-2017-000518.
- [77] K. Noguera-Oviedo and D. S. Aga, “Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 316, pp. 242–251, 2016, doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.04.058.
- [78] A. Ginebreda, I. Muñoz, M. L. de Alda, R. Brix, J. López-Doval, and D. Barceló, “Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers: Relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Llobregat River (NE Spain),” *Environment International*, vol. 36, no. 2, pp. 153–162, 2010, doi: 10.1016/j.envint.2009.10.003.
- [79] M. Janet *et al.*, “Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos Emerging contaminants in waters: effects and possible treatments Contaminantes emergentes em águas, efeitos e possíveis tratamentos,” *Producción + Limpia*, vol. 7, no. 2, pp. 52–73, 2012.
- [80] J. C. Espíndola and V. J. P. Vilar, “Innovative light-driven chemical/catalytic reactors towards contaminants of emerging concern mitigation: A review,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 394, no. March, p. 124865, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.124865.
- [81] M. C. V. M. Starling, C. C. Amorim, and M. M. D. Leão, “Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil,” *Journal of Hazardous Materials*, no. April, pp. 17–36, 2019, doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.04.043.
- [82] G. Reichert, S. Hilgert, S. Fuchs, and J. C. R. Azevedo, “Emerging contaminants and antibiotic resistance in the different environmental matrices of Latin America,” *Environmental Pollution*, vol. 255, 2019, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113140.
- [83] M. M. Maroneze, L. Q. Zepka, J. G. Vieira, M. I. Queiroz, and E. Jacob-Lopes, “A tecnologia de remoção de fósforo: Gerenciamento do elemento em resíduos industriais,” *Revista Ambiente e Água*, vol. 9, no. 3, pp. 445–458, 2014, doi: 10.4136/1980-993X.
- [84] R. Shen and S. A. Andrews, “Demonstration of 20 pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) as nitrosamine precursors during chloramine disinfection,” *Water Research*, vol. 45, no. 2, pp. 944–952, 2011, doi: 10.1016/j.watres.2010.09.036.

- [85] C. M. Benbrook, "Trends in glyphosate herbicide use in the United States and globally," *Environmental Sciences Europe*, vol. 28, no. 1, pp. 1–15, 2016, doi: 10.1186/s12302-016-0070-0.
- [86] E. Bravo and A. Naranjo, "América Latina fumigada y crisis de las commodities. El caso del glifosato de Monsanto," *Ciencia Política*, vol. 11, no. 21, pp. 229–250, 2016, doi: 10.15446/cp.v11n21.60295.
- [87] International agency for research on cancer, "Evaluation of five organophosphate insecticides and herbicides," *IARC Monographs, World Health Organization, International Agency for Research on Cancer*, vol. 112. Lyon, France, pp. 1–2, 2015, doi: 10.1111/j.1742-6723.2004.00593.x.
- [88] Autoridad Nacional de Licencias Ambientales. ANLA, "Resolución 1214. Por La Cual Se Adopta una Medida Preventiva de Suspensión de Actividades en Virtud del Principio de Precaución," no. 1214. Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, Bogotá, pp. 1–24, 2015.
- [89] A. H. C. Van Bruggen *et al.*, "Environmental and health effects of the herbicide glyphosate," *Science of the Total Environment*, vol. 616–617, pp. 255–268, 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.10.309.
- [90] A.-M. Anderson, Gary. Byrtus, and Dave. Humphries, *Glyphosate residues in Alberta's atmospheric deposition, soils and surface waters* /. 2015.
- [91] W. M. Edwards, G. B. Triplett, and R. M. Kramer, "A Watershed Study of Glyphosate Transport in Runoff the previous crop residue on the soil surface," *Journal of Environment Quality*, vol. 9, no. 4, pp. 661–665, 1980.
- [92] W. A. Battaglin, K. C. Rice, M. J. Focazio, S. Salmons, and R. X. Barry, "The occurrence of glyphosate, atrazine, and other pesticides in vernal pools and adjacent streams in Washington, DC, Maryland, Iowa, and Wyoming, 2005-2006," *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 155, no. 1–4, pp. 281–307, 2009, doi: 10.1007/s10661-008-0435-y.
- [93] B. J. Mahler, P. C. Van Metre, T. E. Burley, K. A. Loftin, M. T. Meyer, and L. H. Nowell, "Similarities and differences in occurrence and temporal fluctuations in glyphosate and atrazine in small Midwestern streams (USA) during the 2013 growing season," *Science of the Total Environment*, vol. 579, pp. 149–158, 2017, doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.10.236.
- [94] J. Ruiz-Toledo, R. Castro, N. Rivero-Pérez, R. Bello-Mendoza, and D. Sánchez, "Occurrence of glyphosate in water bodies derived from intensive agriculture in a tropical region of southern Mexico," *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 93, no. 3, pp. 289–293, 2014, doi: 10.1007/s00128-014-1328-0.
- [95] V. C. Aparicio, E. De Gerónimo, D. Marino, J. Primost, P. Carriquiriborde, and J. L. Costa, "Environmental fate of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters and soil of agricultural basins," *Chemosphere*, vol. 93, no. 9, pp. 1866–1873, 2013, doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.06.041.
- [96] W. R. Alza-Camacho, J. M. García-Colmenares, and S. P. Chaparro-Acuña, "Determinación voltamétrica de paraquat y glifosato en aguas superficiales," *Corpoica Ciencia y Tecnología Agropecuaria*, vol. 17, no. 3, pp. 331–345, 2016, doi: 10.21930/rcta.vol17\_num3\_art:510.

- [97] W. A. Battaglin, M. T. Meyer, K. M. Kuivila, and J. E. Dietze, "Glyphosate and its degradation product AMPA occur frequently and widely in U.S. soils, surface water, groundwater, and precipitation," *Journal of the American Water Resources Association*, vol. 50, no. 2, pp. 275–290, 2014, doi: 10.1111/jawr.12159.
- [98] R. H. Coupe, S. J. Kalkhoff, P. D. Capel, and C. Gregoire, "Fate and transport of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters of agricultural basins," *Pest Management Science*, vol. 68, no. 1, pp. 16–30, 2012, doi: 10.1002/ps.2212.
- [99] C. Skark, N. Zullei-Seibert, U. Schöttler, and C. Schlett, "The occurrence of glyphosate in surface water," *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, vol. 70, no. 1–4, pp. 93–104, 1998, doi: 10.1080/03067319808032607.
- [100] J. Struger, D. Thompson, B. Staznik, P. Martin, T. McDaniel, and C. Marvin, "Occurrence of glyphosate in surface waters of southern Ontario," *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 80, no. 4, pp. 378–384, 2008, doi: 10.1007/s00128-008-9373-1.
- [101] T. Poiger, I. J. Buerge, A. Bächli, M. D. Müller, and M. E. Balmer, "Occurrence of the herbicide glyphosate and its metabolite AMPA in surface waters in Switzerland determined with on-line solid phase extraction LC-MS/MS," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 24, no. 2, pp. 1588–1596, 2017, doi: 10.1007/s11356-016-7835-2.
- [102] J. Sanchís *et al.*, "Determination of glyphosate in groundwater samples using an ultrasensitive immunoassay and confirmation by on-line solid-phase extraction followed by liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 402, no. 7, pp. 2335–2345, 2012, doi: 10.1007/s00216-011-5541-y.
- [103] M. Mörtl *et al.*, "Determination of glyphosate residues in Hungarian water samples by immunoassay," *Microchemical Journal*, vol. 107, pp. 143–151, 2013, doi: 10.1016/j.microc.2012.05.021.
- [104] N. Chichet and M. Eugenia, "Determinación de glifosato mediante inmunoensayo enzimático (ELISA) en el paisaje protegido Laguna de Rocha y su entorno, Uruguay Determining the presence of glyphosate through the Enzyme-Linked Immunosorbent Assay (ELISA) technique in the protected lands," vol. 10, pp. 64–70, 2015.
- [105] J. M. Sánchez and G. Ettiene, "Determinación de glifosato en muestras de agua en la Cuenca del Río Catatumbo," *Ciencia*, vol. 13, no. 2, pp. 211–217, 2005.
- [106] P. Nagaraja and B. L. Bhaskara, "Sensitive spectrophotometric assessment of carbofuran using dapsone as a new chromogenic reagent in formulations and environmental samples," *Ecletica Quimica*, vol. 31, no. 4, pp. 43–48, 2006, doi: 10.1590/S0100-46702006000400006.
- [107] J. M. Montiel-León *et al.*, "Widespread occurrence and spatial distribution of glyphosate, atrazine, and neonicotinoids pesticides in the St. Lawrence and tributary rivers," *Environmental Pollution*, vol. 250, pp. 29–39, 2019, doi: 10.1016/j.envpol.2019.03.125.
- [108] L. D. Demonte, N. Michlig, M. Gaggiotti, C. G. Adam, H. R. Beldoménico, and M. R. Repetti, "Determination of glyphosate, AMPA and glufosinate in dairy farm water from Argentina using a simplified UHPLC-MS/MS method," *Science of the Total Environment*, vol. 645, pp. 34–43, 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.06.340.

- [109] E. Okada, D. Pérez, E. De Gerónimo, V. Aparicio, H. Massone, and J. L. Costa, "Non-point source pollution of glyphosate and AMPA in a rural basin from the southeast Pampas, Argentina," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 25, no. 15, pp. 15120–15132, 2018, doi: 10.1007/s11356-018-1734-7.
- [110] D. R. Van Stempvoort, J. W. Roy, S. J. Brown, and G. Bickerton, "Residues of the herbicide glyphosate in riparian groundwater in urban catchments," *Chemosphere*, vol. 95, pp. 455–463, 2014, doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.09.095.
- [111] M. Watts, "Paraquat," *Highly Hazardous Pesticides*. Pesticide Action Network Asia and the Pacific, Penang, Malaysia, 2012.
- [112] F. and agriculture organization of the united nations FAO, "Paraquat Dichloride," *FAO Specifications And Evaluations For Agricultural Pesticides*, pp. 1–24, 2007, doi: 10.1002/9780470114735.hawley12308.
- [113] E. United States Environmental Protection Agency, "Paraquat Dichloride: Draft Human Health Risk Assessment in Support of Registration Review," *Office Of Chemical Safety And Pollution Prevention*, no. 2. Washington, D.C, pp. 1–103, 2019, [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32016R0679&from=PT%0Ahttp://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:52012PC0011:pt:NOT>.
- [114] C. Eduardo and V. Manrique, "Cultivos Ilícitos y Erradicación Forzosa en Colombia," *Cuadernos de Economía*, vol. 41, pp. 109–141, 2004.
- [115] YEI-SHUNG WANG, J.-H. YEN, Y.-N. HSIEH, and Y.-L. CHEN, "Dissipation of 2,4-D glyphosate and paraquat in river water," *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 72, pp. 1–7, 1994.
- [116] N. Thi Hue, T. P. M. Nguyen, H. Nam, and N. Hoang Tung, "Paraquat in Surface Water of Some Streams in Mai Chau Province, the Northern Vietnam: Concentrations, Profiles, and Human Risk Assessments," *Journal of Chemistry*, vol. 2018, 2018, doi: 10.1155/2018/8521012.
- [117] D. De Souza, L. Codognoto, S. A. S. Machado, and L. A. Avaca, "Electroanalytical determination of the herbicide paraquat in natural water and commercial tea samples with gold electrodes obtained from recordable compact disc," *Analytical Letters*, vol. 38, no. 2, pp. 331–341, 2005, doi: 10.1081/AL-200045163.
- [118] V. G. M. JC, and M. A., "Paraquat Contamination in Surface Waters of a Rural Stream in the Mountain Region in the State of Rio De Janeiro Southeastern Brazil," *Journal of Environmental and Toxicological Studies*, vol. 2, no. 1, 2018, doi: 10.16966/2576-6430.111.
- [119] M. Ibáñez, Y. Picó, and J. Manes, "On-line determination of bipyridylum herbicides in water by HPLC," *Chromatographia*, vol. 45, pp. 402–407, 1997, doi: 10.1007/BF02505592.
- [120] M. Fernández, M. Ibáñez, Y. Picó, and J. Mañes, "Spatial and temporal trends of paraquat, diquat, and difenzoquat contamination in water from marsh areas of the Valencian community (Spain)," *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 35, no. 3, pp. 377–384, 1998, doi: 10.1007/s002449900391.
- [121] B. R. (Maskey), "Assessment of paraquat contamination in potable and surface waters from sarapee.pdf." 1998.

- [122] W. Siangproh, T. Somboonsuk, O. Chailapakul, and K. Songsrirote, "Novel colorimetric assay for paraquat detection on-silica bead using negatively charged silver nanoparticles," *Talanta*, vol. 174, no. June, pp. 448–453, 2017, doi: 10.1016/j.talanta.2017.06.045.
- [123] V. Y. Taguchi, S. W. D. Jenkins, P. W. Crozier, and D. T. Wang, "Determination of diquat and paraquat in water by liquid chromatography-(electrospray ionization) mass spectrometry," *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, vol. 9, no. 8, pp. 830–839, 1998, doi: 10.1016/S1044-0305(98)00043-9.
- [124] C. Hao, X. Zhao, D. Morse, P. Yang, V. Taguchi, and F. Morra, "Optimized liquid chromatography tandem mass spectrometry approach for the determination of diquat and paraquat herbicides," *Journal of Chromatography A*, vol. 1304, pp. 169–176, 2013, doi: 10.1016/j.chroma.2013.07.033.
- [125] L. Gao, J. Liu, H. Yuan, and X. Deng, "Solid-Phase Microextraction Combined with GC–MS for Determination of Diquat and Paraquat Residues in Water," *Chromatographia*, vol. 78, no. 1–2, pp. 125–130, 2014, doi: 10.1007/s10337-014-2809-3.
- [126] J. Chen, Z. Liu, B. An, Y. Lu, and Q. Xu, "Determination of paraquat and diquat in drinking water and environmental water by high performance liquid chromatography coupled with on-line clean-up and solid phase extraction," *Chinese Journal of Chromatography (Se Pu)*, vol. 30, no. 10, pp. 1068–1073, 2012, doi: 10.3724/SP.J.1123.2012.06014.
- [127] L. J. Wang, X. Liu, B. Schnute, and G. Jiang, "Simultaneous Determination of Paraquat and Diquat in Environmental Water Samples by HPLC-MS / MS," pp. 1–7.
- [128] J. Delgado, "Validación Y Aplicación De Un Metodo De Análisis Para La Determinación De Terpiridinas Totales En Materia Prima De Dicloruro De Paraquat Por Cromatografía De Gases-Masas," 2012.
- [129] M. K. Rai, J. V. Das, and V. K. Gupta, "A sensitive determination of paraquat by spectrophotometry," *Talanta*, vol. 45, no. 2, pp. 343–348, 1997, doi: 10.1016/S0039-9140(97)00136-7.
- [130] U. G. J. Zur, A. Pinski, A. Marchlewicz, K. Hupert-Kocurek, D. Wojcieszynska, "Organic micropollutants paracetamol and ibuprofen—toxicity, biodegradation, and genetic background of their utilization by bacteria," vol. 2284, pp. 1–4, 2011.
- [131] A. Marchlewicz, U. Guzik, and D. Wojcieszynska, "Over-the-Counter Monocyclic Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs in Environment - Sources, Risks, Biodegradation," *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 226, no. 10, 2015, doi: 10.1007/s11270-015-2622-0.
- [132] M. Parolini, A. Binelli, and A. Provini, "Chronic effects induced by ibuprofen on the freshwater bivalve *Dreissena polymorpha*," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 74, no. 6, pp. 1586–1594, 2011, doi: 10.1016/j.ecoenv.2011.04.025.
- [133] M. de J. S. Chaves *et al.*, "Pharmaceuticals and personal care products in a Brazilian wetland of international importance: Occurrence and environmental risk assessment," *Science of the Total Environment*, vol. 734, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.139374.
- [134] B. M. Sharma *et al.*, "Health and ecological risk assessment of emerging contaminants (pharmaceuticals, personal care products, and artificial sweeteners) in surface and

groundwater (drinking water) in the Ganges River Basin, India,” *Science of the Total Environment*, vol. 646, pp. 1459–1467, 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.07.235.

- [135] C. Aristizabal-Ciro, A. M. Botero-Coy, F. J. López, and G. A. Peñuela, “Monitoring pharmaceuticals and personal care products in reservoir water used for drinking water supply,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 24, no. 8, pp. 7335–7347, 2017, doi: 10.1007/s11356-016-8253-1.
- [136] J. K. Im, M. Y. Hwang, E. H. Lee, H. R. Noh, and S. J. Yu, “Pharmaceutical compounds in tributaries of the Han River watershed, South Korea,” *Environmental Research*, vol. 188, no. June, p. 109758, 2020, doi: 10.1016/j.envres.2020.109758.
- [137] E. Vulliet, C. Cren-Olivé, and M. F. Grenier-Loustalot, “Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters,” *Environmental Chemistry Letters*, vol. 9, no. 1, pp. 103–114, 2011, doi: 10.1007/s10311-009-0253-7.
- [138] S. Kleywegt *et al.*, “Pharmaceuticals, hormones and bisphenol A in untreated source and finished drinking water in Ontario, Canada - Occurrence and treatment efficiency,” *Science of the Total Environment*, vol. 409, no. 8, pp. 1481–1488, 2011, doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.01.010.
- [139] E. Carmona, V. Andreu, and Y. Picó, “Occurrence of acidic pharmaceuticals and personal care products in Turia River Basin: From waste to drinking water,” *Science of the Total Environment*, vol. 484, no. 1, pp. 53–63, 2014, doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.02.085.
- [140] D. White, D. J. Lapworth, W. Civil, and P. Williams, “Tracking changes in the occurrence and source of pharmaceuticals within the River Thames, UK; from source to sea,” *Environmental Pollution*, vol. 249, pp. 257–266, 2019, doi: 10.1016/j.envpol.2019.03.015.
- [141] N. P. Ngubane, D. Naicker, S. Ncube, L. Chimuka, and L. M. Madikizela, “Determination of naproxen, diclofenac and ibuprofen in Umgeni estuary and seawater: A case of northern Durban in KwaZulu–Natal Province of South Africa,” *Regional Studies in Marine Science*, vol. 29, p. 100675, 2019, doi: 10.1016/j.rsma.2019.100675.
- [142] H. Xie *et al.*, “Pharmaceuticals and personal care products in water, sediments, aquatic organisms, and fish feeds in the Pearl River Delta: Occurrence, distribution, potential sources, and health risk assessment,” *Science of the Total Environment*, vol. 659, pp. 230–239, 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.222.
- [143] R. Ma, H. Qu, B. Wang, F. Wang, Y. Yu, and G. Yu, “Simultaneous enantiomeric analysis of non-steroidal anti-inflammatory drugs in environment by chiral LC-MS/MS: A pilot study in Beijing, China,” *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 174, no. November 2018, pp. 83–91, 2019, doi: 10.1016/j.ecoenv.2019.01.122.
- [144] C. M. E. Pompei, L. C. Campos, B. F. da Silva, J. C. Fogo, and E. M. Vieira, “Occurrence of PPCPs in a Brazilian water reservoir and their removal efficiency by ecological filtration,” *Chemosphere*, vol. 226, pp. 210–219, 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.03.122.
- [145] F. Nantaba, J. Wasswa, H. Kylin, W. U. Palm, H. Bouwman, and K. Kümmerer, “Occurrence, distribution, and ecotoxicological risk assessment of selected pharmaceutical compounds in water from Lake Victoria, Uganda,” *Chemosphere*, vol. 239, p. 124642, 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.124642.



- [146] C. Wang *et al.*, “Investigation of pharmaceuticals in Missouri natural and drinking water using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry,” *Water Research*, vol. 45, no. 4, pp. 1818–1828, 2011, doi: 10.1016/j.watres.2010.11.043.
- [147] J. L. Zhao *et al.*, “Occurrence and a screening-level risk assessment of human pharmaceuticals in the pearl river system, South China,” *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 29, no. 6, pp. 1377–1384, 2010, doi: 10.1002/etc.161.
- [148] R. Rodil, J. B. Quintana, P. López-Mahía, S. Muniategui-Lorenzo, and D. Prada-Rodríguez, “Multi-residue analytical method for the determination of emerging pollutants in water by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry,” *Journal of Chromatography A*, vol. 1216, no. 14, pp. 2958–2969, 2009, doi: 10.1016/j.chroma.2008.09.041.
- [149] T. E. Félix-Cañedo, J. C. Durán-Álvarez, and B. Jiménez-Cisneros, “The occurrence and distribution of a group of organic micropollutants in Mexico City’s water sources,” *Science of the Total Environment*, vol. 454–455, pp. 109–118, 2013, doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.02.088.
- [150] T. F. Speth, “GLYPHOSATE REMOVAL FROM DRINKING WATER,” *Journal of Environmental Engineering*, vol. 119, no. 6, pp. 1139–1157, 1994.
- [151] H. Saitúa, F. Giannini, and A. P. Padilla, “Drinking water obtaining by nanofiltration from waters contaminated with glyphosate formulations: Process evaluation by means of toxicity tests and studies on operating parameters,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 227–228, pp. 204–210, 2012, doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.05.035.
- [152] F. Schoonenberg Kegel, B. M. Rietman, and A. R. D. Verliefde, “Reverse osmosis followed by activated carbon filtration for efficient removal of organic micropollutants from river bank filtrate,” *Water Science and Technology*, vol. 61, no. 10, pp. 2603–2610, 2010, doi: 10.2166/wst.2010.166.
- [153] J. Yuan, J. Duan, C. P. Saint, and D. Mulcahy, “Removal of glyphosate and aminomethylphosphonic acid from synthetic water by nanofiltration,” *Environmental Technology (United Kingdom)*, vol. 39, no. 11, pp. 1384–1392, 2018, doi: 10.1080/09593330.2017.1329356.
- [154] L. Roche, P., “Traitabilité de composés phytosanitaires sur une filière de traitement,” *JIE Poitiers, Conférence 32. November 30 – December 1 (in French)*, 2004.
- [155] Z. Y. Liu, M. Xie, F. Ni, and Y. H. Xu, “Nanofiltration process of glyphosate simulated wastewater,” *Water Science and Technology*, vol. 65, no. 5, pp. 816–822, 2012, doi: 10.2166/wst.2012.808.
- [156] M. Zahoor, “Removal of Pesticides from Water Using Granular Activated Carbon and Ultrafiltration Membrane—A Pilot Plant Study,” *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, vol. 03, no. 03, pp. 71–76, 2013, doi: 10.4236/jeas.2013.33009.
- [157] M. Zahoor, “Removal of paraquat and linuron from water by continuous flow adsorption/ultrafiltration membrane processes,” *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, vol. 35, no. 3, pp. 577–584, 2013.

- [158] Q. K. Zhang, K. H. Liu, T. H. Liao, Y. F. Chen, L. W. Wang, and Y. L. Cui, "Experimental study on paraquat wastewater with membrane separation technology," *2011 International Conference on Electric Technology and Civil Engineering, ICETCE 2011 - Proceedings*, vol. 6, pp. 1253–1257, 2011, doi: 10.1109/ICETCE.2011.5774442.
- [159] I. Vergili, "Application of nanofiltration for the removal of carbamazepine, diclofenac and ibuprofen from drinking water sources," *Journal of Environmental Management*, vol. 127, pp. 177–187, 2013, doi: 10.1016/j.jenvman.2013.04.036.
- [160] S. Ge *et al.*, "Rejection rate and mechanisms of drugs in drinking water by nanofiltration technology," *Environmental Engineering Research*, vol. 22, no. 3, pp. 329–338, 2017, doi: 10.4491/eer.2016.157.
- [161] K. P. M. Licona *et al.*, "Assessing potential of nanofiltration and reverse osmosis for removal of toxic pharmaceuticals from water," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 25, no. July, pp. 195–204, 2018, doi: 10.1016/j.jwpe.2018.08.002.
- [162] A. M. Urtiaga, G. Pérez, R. Ibáñez, and I. Ortiz, "Removal of pharmaceuticals from a WWTP secondary effluent by ultrafiltration/reverse osmosis followed by electrochemical oxidation of the RO concentrate," *Desalination*, vol. 331, pp. 26–34, 2013, doi: 10.1016/j.desal.2013.10.010.
- [163] B. Maryam, V. Buscio, S. U. Odabasi, and H. Buyukgungor, "A study on behavior, interaction and rejection of Paracetamol, Diclofenac and Ibuprofen (PhACs) from wastewater by nanofiltration membranes," *Environmental Technology and Innovation*, vol. 18, p. 100641, 2020, doi: 10.1016/j.eti.2020.100641.
- [164] I. T. Carvalho and L. Santos, "Antibiotics in the aquatic environments: A review of the European scenario," *Environment International*, vol. 94, pp. 736–757, 2016, doi: 10.1016/j.envint.2016.06.025.
- [165] T. Heberer, "Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water," *Journal of Hydrology*, vol. 266, no. 3–4, pp. 175–189, 2002, doi: 10.1016/S0022-1694(02)00165-8.
- [166] X. Zou, J. Zhang, X. Zhao, and Z. Zhang, "MoS<sub>2</sub>/RGO composites for photocatalytic degradation of ranitidine and elimination of NDMA formation potential under visible light," *Chemical Engineering Journal*, vol. 383, no. October 2019, p. 123084, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.123084.
- [167] García-Gómez C, Gortáres-Moroyoqui P, and Drogui P, "Contaminantes emergentes : efectos y tratamientos de remoción Emerging contaminants : effects and removal treatments," *Revista química viva*, vol. 10, pp. 96–105, 2011.
- [168] N. Bolong, A. F. Ismail, M. R. Salim, and T. Matsuura, "A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal," *Desalination*, vol. 239, no. 1–3, pp. 229–246, 2009, doi: 10.1016/j.desal.2008.03.020.
- [169] M. T. Olaleye and B. T. J. Rocha, "Acetaminophen-induced liver damage in mice: Effects of some medicinal plants on the oxidative defense system," *Experimental and Toxicologic Pathology*, vol. 59, no. 5, pp. 319–327, 2008, doi: 10.1016/j.etp.2007.10.003.

- [170] T. Okumura and Y. Nishikawa, "Gas chromatography-mass spectrometry determination of triclosans in water, sediment and fish samples via methylation with diazomethane," *Analytica Chimica Acta*, vol. 325, no. 3, pp. 175–184, 1996, doi: 10.1016/0003-2670(96)00027-X.
- [171] E. J. Routledge, D. Sheahan, C. Desbrow, G. C. Brighty, M. Waldock, and J. P. Sumpter, "Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. 2. In vivo responses in trout and roach," *Environmental Science and Technology*, vol. 32, no. 11, pp. 1559–1565, 1998, doi: 10.1021/es970796a.
- [172] L. M. McMurtry, M. Oethinger, and S. B. Levy, "Triclosan targets lipid synthesis [4]," *Nature*, vol. 394, no. 6693, pp. 531–532, 1998, doi: 10.1038/28970.
- [173] M. González-Pleiter *et al.*, "Calcium mediates the cellular response of *Chlamydomonas reinhardtii* to the emerging aquatic pollutant Triclosan," *Aquatic Toxicology*, vol. 186, pp. 50–66, 2017, doi: 10.1016/j.aquatox.2017.02.021.
- [174] E. Adoamnei *et al.*, "Urinary concentrations of parabens and reproductive parameters in young men," *Science of the Total Environment*, vol. 621, pp. 201–209, 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.11.256.
- [175] G. Zareba *et al.*, "Thimerosal distribution and metabolism in neonatal mice:," *Journal of Applied Toxicology*, vol. 27, no. July, pp. 511–518, 2007, doi: 10.1002/jat.
- [176] A. F. Fransway, P. J. Fransway, D. v. Belsito, and J. A. Yiannias, "Paraben Toxicology," *Dermatitis*, vol. 30, no. 1, pp. 32–45, 2019, doi: 10.1097/DER.0000000000000428.
- [177] Y. Gao *et al.*, "Unexpected culprit of increased estrogenic effects: Oligomers in the photodegradation of preservative ethylparaben in water," *Water Research*, vol. 176, p. 115745, 2020, doi: 10.1016/j.watres.2020.115745.
- [178] V. Krishnan, F. Permuth, and P. Alto, "Bisphenol A: an estrogenic substance is released from polycarbonate flask during autoclaving," *Endocrine*, vol. 132, pp. 2279–2286, 1993.
- [179] P. Sohoni and J. P. Sumpter, "Several environmental oestrogens are also anti-androgens," *Journal of Endocrinology*, vol. 158, no. 3, pp. 327–339, 1998, doi: 10.1677/joe.0.1580327.
- [180] H. J. Lee, S. Chattopadhyay, E. Y. Gong, R. S. Ahn, and K. Lee, "Antiandrogenic effects of bisphenol A and nonylphenol on the function of androgen receptor," *Toxicological Sciences*, vol. 75, no. 1, pp. 40–46, 2003, doi: 10.1093/toxsci/kfg150.
- [181] European Food Safety Authority (EFSA), "Opinion of the Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Materials in Contact with Food on a request from the commission related to Lutein for use in particular nutritional uses," *EFSA Journal*, vol. 5, no. 12, pp. 1–75, 2007, doi: 10.2903/j.efsa.2007.315.
- [182] A. L. Wozniak, N. N. Bulayeva, and C. S. Watson, "Xenoestrogens at picomolar to nanomolar concentrations trigger membrane estrogen receptor- $\alpha$ -mediated  $\text{Ca}^{2+}$  fluxes and prolactin release in GH3/B6 pituitary tumor cells," *Environmental Health Perspectives*, vol. 113, no. 4, pp. 431–439, 2005, doi: 10.1289/ehp.7505.
- [183] I. A. Lang *et al.*, "Association of Urinary Bisphenol A concentration with medical disorders and laboratory abnormalities in adults," *JAMA - Journal of the American Medical Association*, vol. 300, no. 11, pp. 1303–1310, 2008, doi: 10.1001/jama.300.11.1303.

- [184] P. Mirmira and C. Evans-Molina, "Bisphenol A, obesity, and type 2 diabetes mellitus: Genuine concern or unnecessary preoccupation?," *Translational Research*, vol. 164, no. 1, pp. 13–21, 2014, doi: 10.1016/j.trsl.2014.03.003.
- [185] C. Han and Y. C. Hong, "Bisphenol A, Hypertension, and Cardiovascular Diseases: Epidemiological, Laboratory, and Clinical Trial Evidence," *Current Hypertension Reports*, vol. 18, no. 2, pp. 1–5, 2016, doi: 10.1007/s11906-015-0617-2.
- [186] L. Bastos Sales, J. H. Kamstra, P. H. Cenijs, L. S. van Rijt, T. Hamers, and J. Legler, "Effects of endocrine disrupting chemicals on in vitro global DNA methylation and adipocyte differentiation," *Toxicology in Vitro*, vol. 27, no. 6, pp. 1634–1643, 2013, doi: 10.1016/j.tiv.2013.04.005.
- [187] Y. Sun *et al.*, "Ecological risk of estrogenic endocrine disrupting chemicals in sewage plant effluent and reclaimed water," *Environmental Pollution*, vol. 180, pp. 339–344, 2013, doi: 10.1016/j.envpol.2013.05.006.
- [188] E. J. Routledge, J. Parker, J. Odum, J. Ashby, and J. P. Sumpter, "Some alkyl hydroxy benzoate preservatives (parabens) are estrogenic," *Toxicology and Applied Pharmacology*, vol. 153, no. 1, pp. 12–19, 1998, doi: 10.1006/taap.1998.8544.
- [189] T. Colborn, "Pesticides - How research has succeeded and failed to translate science into policy: Endocrinological effects on wildlife," *Environmental Health Perspectives*, vol. 103, no. SUPPL. 6, pp. 81–85, 1995, doi: 10.2307/3432353.
- [190] J. McKinney and C. Waller, "Polychlorinated biphenyls as hormonally active structural analogues," *Environ Health Perspect*, vol. 102, no. 3, pp. 290–7, 1994.
- [191] A. Sabarwal, K. Kumar, and R. P. Singh, "Hazardous effects of chemical pesticides on human health—Cancer and other associated disorders," *Environmental Toxicology and Pharmacology*, vol. 63, no. January, pp. 103–114, 2018, doi: 10.1016/j.etap.2018.08.018.
- [192] S. Seneff, N. Swanson, and C. Li, "Aluminum and Glyphosate Can Synergistically Induce Pineal Gland Pathology: Connection to Gut Dysbiosis and Neurological Disease," *Agricultural Sciences*, vol. 06, no. 01, pp. 42–70, 2015, doi: 10.4236/as.2015.61005.
- [193] A. Samsel and S. Seneff, "Glyphosate's Suppression of Cytochrome P450 Enzymes and Amino Acid Biosynthesis by the Gut Microbiome: Pathways to Modern Diseases," *Entropy*, vol. 15, no. 12, pp. 1416–1463, 2013, doi: 10.3390/e15041416.
- [194] A. Samsel and S. Seneff, "Glyphosate, pathways to modern diseases II: Celiac sprue and gluten intolerance," *Interdisciplinary Toxicology*, vol. 6, no. 4, pp. 159–184, 2013, doi: 10.2478/intox-2013-0026.
- [195] R. J. Brown, M. A. de Banate, and K. I. Rother, "Artificial sweeteners: A systematic review of metabolic effects in youth," *International Journal of Pediatric Obesity*, vol. 5, no. 4, pp. 305–312, 2010, doi: 10.3109/17477160903497027.
- [196] F. Zeynep and T. Sifa, "Determination of the effects of some artificial sweeteners on human peripheral lymphocytes using the comet assay," *Journal of Toxicology and Environmental Health Sciences*, vol. 6, no. 8, pp. 147–153, 2014, doi: 10.5897/jtehs2014.0313.

- [197] E. Pałkowska-Goździk, A. Bigos, and D. Rosołowska-Huszcz, "Type of sweet flavour carrier affects thyroid axis activity in male rats," *European Journal of Nutrition*, vol. 57, no. 2, pp. 773–782, 2018, doi: 10.1007/s00394-016-1367-x.
- [198] H. Liu *et al.*, "Ozonation of the UV filter benzophenone-4 in aquatic environments: Intermediates and pathways," *Chemosphere*, vol. 149, pp. 76–83, 2016, doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.01.097.
- [199] NORMAN, "Network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances," *Why Do We Need To Address Emerging Substances?*, 2016. <https://www.norman-network.com/?q=node/19%0Ahttps://www.norman-network.net/?q=node/19>.
- [200] UNESCO, "Emerging Pollutants in Water and Wastewater." 2019, [Online]. Available: <https://en.unesco.org/emergingpollutantsinwaterandwastewater>.
- [201] United States Geological Survey (USGS), "Contaminants of Emerging Concern in Water and Wastewater," *Contaminants of Emerging Concern in Water and Wastewater*. 2013, doi: 10.1016/c2016-0-05074-x.
- [202] P. R. S. Kodavanti, J. E. Royland, and K. R. S. Sambasiva Rao, *Toxicology of Persistent Organic Pollutants*, Third Edit. Elsevier, 2014.
- [203] D. Fatta-Kassinos, S. Meric, and A. Nikolaou, "Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: Current state of knowledge and future research," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 399, no. 1, pp. 251–275, 2011, doi: 10.1007/s00216-010-4300-9.
- [204] S. D. Richardson, "Environmental mass spectrometry: Emerging contaminants and current issues," *Analytical Chemistry*, vol. 80, no. 12, pp. 4373–4402, 2008, doi: 10.1021/ac800660d.
- [205] A. Jaffrézic *et al.*, "Veterinary pharmaceutical contamination in mixed land use watersheds: from agricultural headwater to water monitoring watershed," *Science of the Total Environment*, vol. 609, pp. 992–1000, 2017, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.07.206.
- [206] G. Lofrano *et al.*, *Occurrence and potential risks of emerging contaminants in water*. Elsevier Inc., 2020.
- [207] T. A. Ternes, N. Herrmann, M. Bonerz, T. Knacker, H. Siegrist, and A. Joss, "A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient ( $K_d$ ) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge," *Water Research*, vol. 38, no. 19, pp. 4075–4084, 2004, doi: 10.1016/j.watres.2004.07.015.
- [208] E. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, "Emerging Contaminants – Nanomaterials At a Glance. Environmental Protection Agency, USA," no. December. 2010, [Online]. Available: [https://archive.epa.gov/region9/mediacenter/web/pdf/emerging\\_contaminant\\_nanomaterials.pdf](https://archive.epa.gov/region9/mediacenter/web/pdf/emerging_contaminant_nanomaterials.pdf).
- [209] V. Homem and L. Santos, "Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices - A review," *Journal of Environmental Management*, vol. 92, no. 10, pp. 2304–2347, 2011, doi: 10.1016/j.jenvman.2011.05.023.

- [210] A. Cassano and A. Basile, *Integrating different membrane operations and combining membranes with conventional separation techniques in industrial processes*, vol. 2. Woodhead Publishing Limited, 2013.
- [211] C. Charcosset, *Membrane Processes in Biotechnology and Pharmaceuticals*. Amsterdam: Elsevier, 2012.
- [212] P. Pal, "Introduction to membrane-based technology applications," *Membrane-Based Technologies for Environmental Pollution Control*, pp. 71–100, 2020, doi: 10.1016/b978-0-12-819455-3.00002-9.
- [213] Z. Youcai, *Physical and Chemical Treatment Processes for Leachate*. 2018.
- [214] R. Singh and N. P. Hankins, *Introduction to Membrane Processes for Water Treatment*. Elsevier B.V., 2016.
- [215] B. Dehdashti, M. M. Amin, and A. Chavoshani, *Other trace elements (heavy metals) and chemicals in aquatic environments*. INC, 2020.
- [216] T. N. Eisenberg and E. J. Middlebrooks, *Introduction*. 1986.
- [217] K. J. Howe, D. W. Hand, J. C. Crittenden, R. R. Trussell, and G. Tchobanoglous, *Principles of Water Treatment*, John Wiley. New Jersey.
- [218] R. Rajamohan, V. P. Venugopalan, D. Mal, and U. Natesan, "Efficiency of reverse osmosis in removal of total organic carbon and trihalomethane from drinking water," *Research Journal of Chemistry and Environment*, vol. 18, no. 12, pp. 1–6, 2014.
- [219] S. Zhang, G. Han, X. Li, C. Wan, and T. S. Chung, *Pressure retarded osmosis: Fundamentals*. 2016.
- [220] W. Suwaileh, N. Pathak, H. Shon, and N. Hilal, "Forward osmosis membranes and processes: A comprehensive review of research trends and future outlook," *Desalination*, vol. 485, no. March, p. 114455, 2020, doi: 10.1016/j.desal.2020.114455.
- [221] W. Ali, D. James, S. Sarp, and N. Hilal, "Advances in forward osmosis membranes : Altering the sub-layer structure via recent fabrication and chemical modification approaches G R A P H I C A L A B S T R A C T," *Desalination*, vol. 436, no. November 2017, pp. 176–201, 2018, doi: 10.1016/j.desal.2018.01.035.
- [222] L. G. Peeva, P. Marchetti, and A. G. Livingston, "Nanofiltration operations in nonaqueous systems," *Comprehensive Membrane Science and Engineering: Second Edition*, vol. 2, no. Ici, pp. 36–78, 2018, doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.
- [223] C. Charcosset, *Some perspectives*. 2012.
- [224] E. Nagy, "Nanofiltration," *Basic Equations of the Mass Transport through a Membrane Layer*, pp. 249–266, 2012, doi: 10.1016/b978-0-12-416025-5.00010-7.
- [225] R. R. Gonzales *et al.*, "Salinity gradient energy generation by pressure retarded osmosis: A review," *Desalination*, vol. 500, no. October 2020, p. 114841, 2021, doi: 10.1016/j.desal.2020.114841.
- [226] G. Alonso, E. del Valle, and J. R. Ramirez, *Desalination plants*. Mexico: Woodhead Publishing, 2020.

- [227] S. S. Madaeni, N. Arast, F. Rahimpour, and Y. Arast, "Fabrication optimization of acrylonitrile butadiene styrene (ABS)/polyvinylpyrrolidone (PVP) nanofiltration membrane using response surface methodology," *Desalination*, vol. 280, no. 1–3, pp. 305–312, 2011, doi: 10.1016/j.desal.2011.07.020.
- [228] D. C. Montgomery, *Diseño y Analisis de Experimentos*, Limusa/Wil. 2004.
- [229] E. E. Hernández Cruz, "Estudio Comparativo de Diseños Experimentales de Superficie de Respuesta para la Optimización de Factores Limitantes en Procesos Industriales-Edición Única," pp. 1–108, 2007.
- [230] R. D. Thomas, *Drinking Water and Health*, National R., vol. 6. Washington, D.C: National Academy of Sciences, 1986.
- [231] World Health Organization, *Guidelines for Drinking-water Quality*, Fourth. Geneva: World Health Organization, 2017.
- [232] E. Programme, "Principles for modelling dose-response for the risk assessment of chemicals," *Environmental Health Criteria*, no. 239, pp. 1–137, 2009, doi: 10.1080/00207233.2014.916975.
- [233] EPA, "Risk Characterization," *Environmental Protection Agency (USA)*., 2011. [http://www.epa.ohio.gov/portals/30/Brownfield\\_Conference/%0Adocs/Presentations/3-Risk characterization.pdf](http://www.epa.ohio.gov/portals/30/Brownfield_Conference/%0Adocs/Presentations/3-Risk%20characterization.pdf).
- [234] A. D. Lemly, "Evaluation of the hazard quotient method for risk assessment of selenium," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 35, no. 2, pp. 156–162, 1996, doi: 10.1006/eesa.1996.0095.
- [235] American Public Health Association., American Water Works Association., and Water Environment Federation., *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23rd ed. Washington D. C., 2017.
- [236] M. Albarracín, I. Mendoza, and R. Monroy, "Modelo Para La Diversificación Y Sofisticación Del Sector Arrocero En El Área Metropolitana De Cúcuta," *Agronet*, pp. 1–23, 2019.
- [237] C. A. R. de la F. N. CORPONOR, "Plan de Ordenación y Manejo de la Cuenca Hidrográfica del Río Zulía," 2010.
- [238] Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural., "Boletín de precios de insumos agropecuarios," Bogota, 2020. [Online]. Available: [https://sioc.minagricultura.gov.co/Boletines/Boletín De Precios de Insumos Agropecuarios No.2.pdf](https://sioc.minagricultura.gov.co/Boletines/Boletín%20De%20Precios%20de%20Insumos%20Agropecuarios%20No.2.pdf).
- [239] F. Hernández *et al.*, "LC-QTOF MS screening of more than 1,000 licit and illicit drugs and their metabolites in wastewater and surface waters from the area of Bogotá, Colombia," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 407, no. 21, pp. 6405–6416, 2015, doi: 10.1007/s00216-015-8796-x.
- [240] G. G. Ortiz *et al.*, "Toxicidad de plaguicidas y su asociación con la enfermedad de Parkinson," *Archivos de Neurociencias*, vol. 16, no. 1, pp. 33–39, 2011.
- [241] Council of Europe, *Active Ingredients Used in Cosmetics: Safety Survey*, Editions E. Council of Europe, 2008.

- [242] S. Han *et al.*, “Endocrine disruption and consequences of chronic exposure to ibuprofen in Japanese medaka (*Oryzias latipes*) and freshwater cladocerans *Daphnia magna* and *Moina macrocopa*,” *Aquatic Toxicology*, vol. 98, no. 3, pp. 256–264, 2010, doi: 10.1016/j.aquatox.2010.02.013.
- [243] Instituto de Hidrología Meteorología y Estudios Ambientales - IDEAM, “Índice de calidad del agua en corrientes superficiales (ICA).” Bogota, pp. 1–12, [Online]. Available: [http://www.ideam.gov.co/documents/24155/125494/36-3.21\\_HM\\_Indice\\_calidad\\_agua\\_3\\_FI.pdf/9d28de9c-8b53-470e-82ab-daca2d0b0031](http://www.ideam.gov.co/documents/24155/125494/36-3.21_HM_Indice_calidad_agua_3_FI.pdf/9d28de9c-8b53-470e-82ab-daca2d0b0031).
- [244] A. Gonzalez Ramirez and G. Viña Vizcaíno, *Limnología colombiana: aportes a su conocimiento y estadísticas de análisis*, Fundación. Bogota, 1998.
- [245] Ministerio de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial, “Reglamento Técnico del Sector de Agua Potable y Saneamiento Básico - Título C,” *Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo territorial*. p. 336, 2010.
- [246] C. A. R. de la F. N. CORPONOR, “Subdirección de Medición y Análisis ambiental Caracterización del Río Pamplonita I Semestre de 2019.” Cucuta, 2019.
- [247] L. A. Lozano Castilla and Y. C. Ospina Tirado, “Fundamentos tecnicos para la nutricion del cultivo de arroz,” 2019. [Online]. Available: [http://www.fedearroz.com.co/docs/cartilla\\_fundamentos\\_nutricion.pdf](http://www.fedearroz.com.co/docs/cartilla_fundamentos_nutricion.pdf).
- [248] C. A. R. de la F. N. CORPONOR, “Cruce de Variables por Parámetros - Río Zulia (altura, índice de calidad del agua – ica),” Cu, 2019. [Online]. Available: [https://corponor.gov.co/calidad\\_agua/2019/RIO\\_ZULIA/8\\_CRUCE\\_VARIALBES\\_PARA\\_METRO\\_RIO\\_ZULIA.pdf](https://corponor.gov.co/calidad_agua/2019/RIO_ZULIA/8_CRUCE_VARIALBES_PARA_METRO_RIO_ZULIA.pdf).
- [249] P. Nagaraja and B. L. Bhaskara, “Sensitive spectrophotometric assessment of carbofuran using dapsone as a new chromogenic reagent in formulations and environmental samples,” *Ecletica Quimica*, vol. 31, no. 4, pp. 43–48, 2006, doi: 10.1590/S0100-46702006000400006.
- [250] D. F. Tzaskos, C. Marcovicz, N. M. P. Dias, and N. D. Rosso, “Development of sampling for quantification of glyphosate in natural waters,” *Ciência e Agrotecnologia*, vol. 36, no. 4, pp. 399–405, 2012, doi: 10.1590/s1413-70542012000400003.
- [251] Association of Official Analytical Chemists, “AOAC Official Method 969.09 Paraquat in Pesticide Formulations.” Arlington, 2000.
- [252] M. Avila, A. Luevano, and Á. Puente, “Determinación de ibuprofeno en un fármaco comercial por espectroscopía UV.”.
- [253] Sterlitech Corporation., “Operation Manual Sterlitech Corporation.” Sterlitech Corporation, Kent, WA 98032-1911 USA, pp. 1–25, [Online]. Available: [www.sterlitech.com](http://www.sterlitech.com).
- [254] D. Sánchez, “Método de las Superficies de Respuesta,” *Diseño óptimo de laminados en materiales compuestos. Aplicación del método de las superficies de respuesta*, pp. 88–97, 2011, [Online]. Available: <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/70238/fichero/Capitulo+7.pdf>.
- [255] H. Saitúa, F. Giannini, and A. P. Padilla, “Drinking water obtaining by nanofiltration from waters contaminated with glyphosate formulations: Process evaluation by means of toxicity

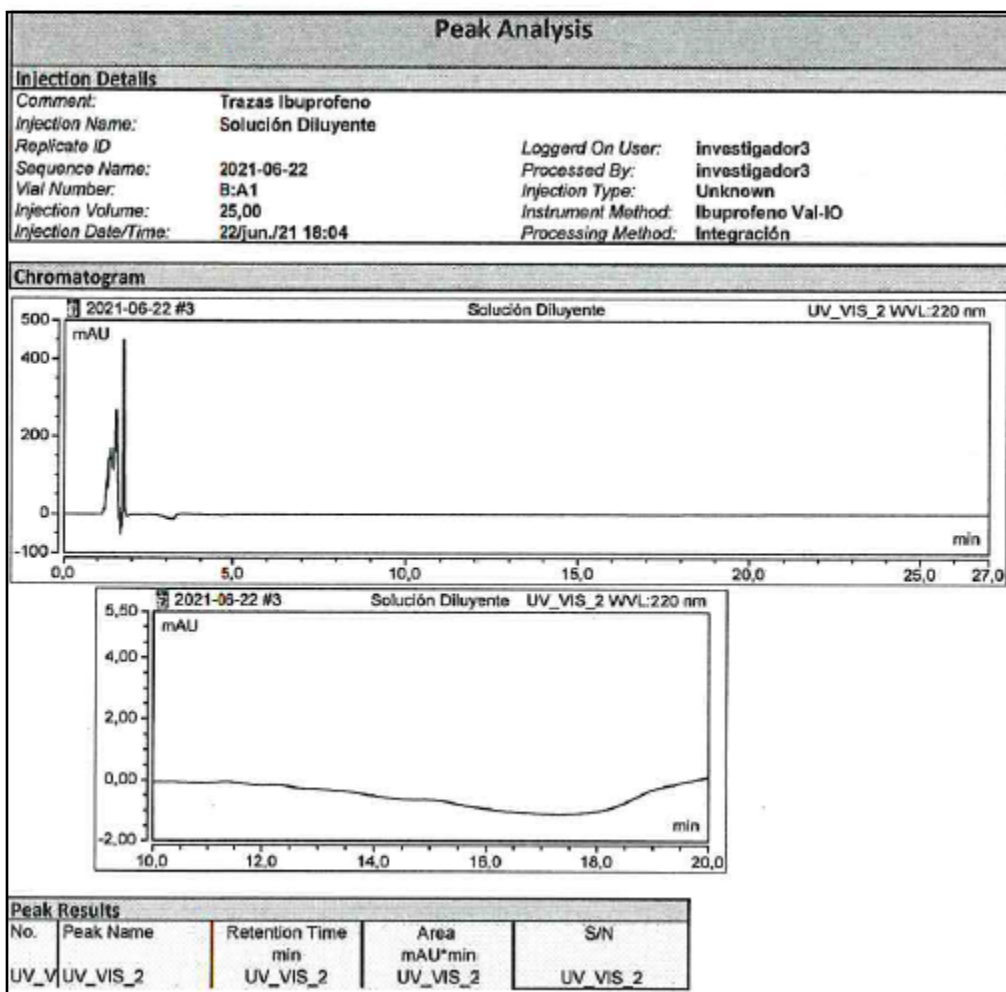


- tests and studies on operating parameters,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 227–228, pp. 204–210, 2012, doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.05.035.
- [256] M. Xie, Z. Liu, and Y. Xu, “Removal of glyphosate in neutralization liquor from the glycine-dimethylphosphit process by nanofiltration,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 181, no. 1–3, pp. 975–980, 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.05.109.
- [257] C. J. Higgins and S. J. Duranceau, “Removal of enantiomeric ibuprofen in a nanofiltration membrane process,” *Membranes*, vol. 10, no. 12, pp. 1–13, 2020, doi: 10.3390/membranes10120383.
- [258] Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible., “Resolución 631 de 2015,” *MINIAMBIENTE*. p. 62, 2015, [Online]. Available: [http://www.minambiente.gov.co/images/normativa/app/resoluciones/d1-res\\_631\\_marz\\_2015.pdf](http://www.minambiente.gov.co/images/normativa/app/resoluciones/d1-res_631_marz_2015.pdf).
- [259] E. United States Environmental Protection Agency, “R . E . D . Facts - Glyphosate,” *Prevention, Pesticides and Toxic Substances*. pp. 1–7, 1993, [Online]. Available: [https://www3.epa.gov/pesticides/chem\\_search/reg\\_actions/reregistration/fs\\_PC-417300\\_1-Sep-93.pdf](https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/reregistration/fs_PC-417300_1-Sep-93.pdf).
- [260] I. C. A. ICA, “Registros de venta de plaguicidas quimicos de uso agricola.,” no. 5, pp. 1–60, 2016.
- [261] Drinking Water Inspectorate, “UK DW guideline,” 2010, [Online]. Available: <http://www.dwi.gov.uk>.
- [262] T. Dolan, P. Howsam, D. J. Parsons, and M. J. Whelan, “Is the EU drinking water directive standard for pesticides in drinking water consistent with the precautionary principle?,” *Environmental Science and Technology*, vol. 47, no. 10, pp. 4999–5006, 2013, doi: 10.1021/es304955g.
- [263] Health Canada (HC), “Guidelines for Canadian drinking water quality: Guideline Technical Document Glyphosate,” *Water Quality and Health Bureau, Healthy Environments and Consumer Safety Branch*, pp. 1–5, 2006, [Online]. Available: <https://www.canada.ca/en/health-canada/services/publications/healthy-living/guidelines-canadian-drinking-water-quality-guideline-technical-document-glyphosate.html#fn30>.
- [264] National Health and Medical Research Council, *Australian drinking water guidelines Paper 6: National Water Quality Management Strategy, version 3.4 Updated October 2017*, no. October. 2011.
- [265] U.S. Environmental Protection Agency, “2018 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories Tables,” no. March. Washington, DC, 2018, [Online]. Available: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2018-03/documents/dwtable2018.pdf>.
- [266] Health Canada (HC), “Guidelines for Canadian drinking water quality: guideline technical document - arsenic,” *Water Quality and Health Bureau, Healthy Environments and Consumer Safety Branch*. pp. 1–14, 2006, [Online]. Available: [http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/alt\\_formats/hecs-sesc/pdf/pubs/water-eau/sum\\_guide-res\\_recom/summary-sommaire-eng.pdf](http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/alt_formats/hecs-sesc/pdf/pubs/water-eau/sum_guide-res_recom/summary-sommaire-eng.pdf).

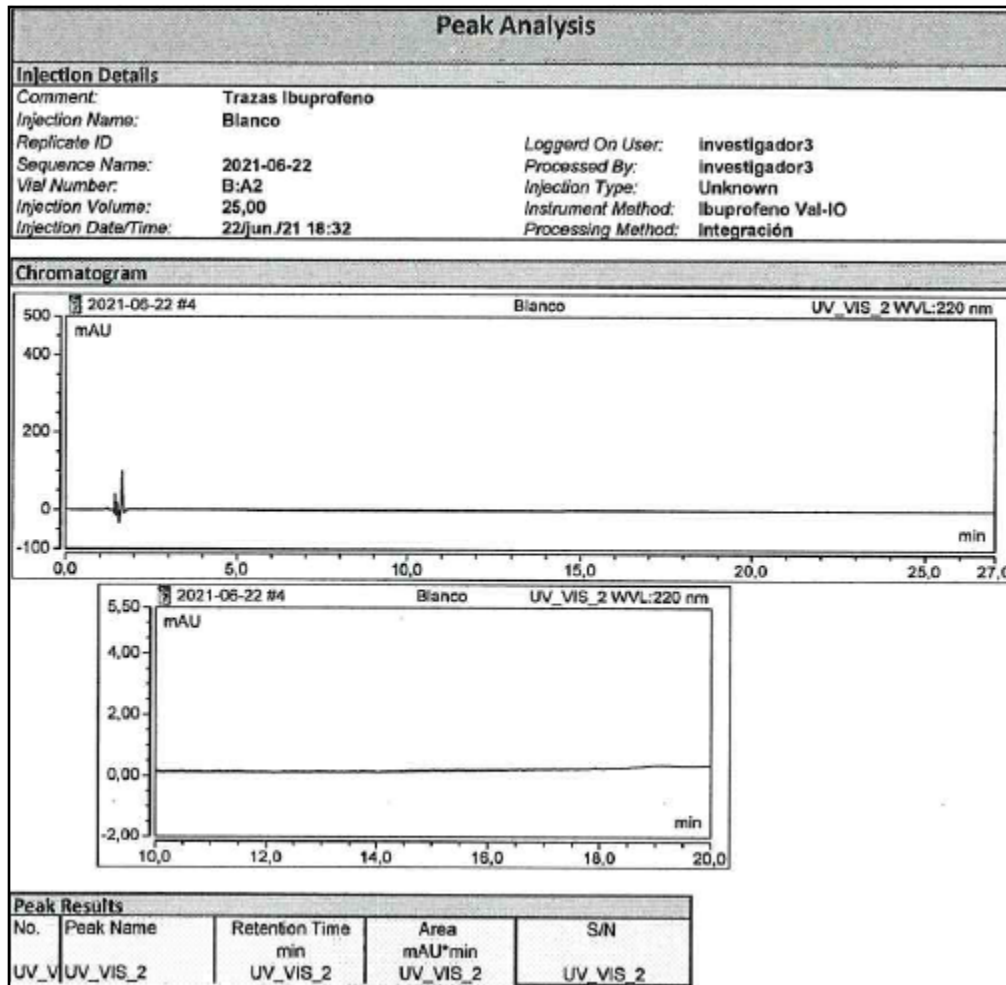
- [267] Natural Resource Management Ministerial Council, Environment Protection and Heritage Council, and National Health and Medical Research Council, "Australian guidelines for water recycling. Managing health and environmental risks (phase 2): Augmentation of Drinking Water Supplies." Biotext Pty Ltd, Canberra, pp. 1–174, 2008.
- [268] R. Hopman, E. F. Beerendonk, and L. M. Puijker, "Glyphosate and AMPA in the production of drinking water," *KIWA report SWE 95.026*, 1995, [Online]. Available: email: Ronald.Hopman@kiwa.nl.
- [269] B. Maryam, V. Buscio, S. U. Odabasi, and H. Buyukgungor, "A study on behavior, interaction and rejection of Paracetamol, Diclofenac and Ibuprofen (PhACs) from wastewater by nanofiltration membranes," *Environmental Technology and Innovation*, vol. 18, p. 100641, 2020, doi: 10.1016/j.eti.2020.100641.
- [270] A. R. D. Verliefde, "Rejection of organic micropollutants by high pressure membranes (NF/RO)." pp. 1–293, 2005, [Online]. Available: <http://resolver.tudelft.nl/uuid:379c9ed2-b4c0-4dc9-acca-e99dfc3469d6>.
- [271] L. D. Nghiem and S. Hawkes, "Effects of membrane fouling on the nanofiltration of pharmaceutically active compounds (PhACs): Mechanisms and role of membrane pore size," *Separation and Purification Technology*, vol. 57, no. 1, pp. 176–184, 2007, doi: 10.1016/j.seppur.2007.04.002.
- [272] G. F. I. for R. Assessment, "Final addendum to the Renewal Assessment Report - Risk Assessment of the Active Substance Glyphosate," no. 1141, p. 4322, 2015.
- [273] G. M. Williams, R. Kroes, and I. C. Munro, "Safety evaluation and risk assessment of the herbicide Roundup and its active ingredient, glyphosate, for humans," *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, vol. 31, no. 2 I, pp. 117–165, 2000, doi: 10.1006/rtph.1999.1371.
- [274] M. A. Romano *et al.*, "Glyphosate impairs male offspring reproductive development by disrupting gonadotropin expression," *Archives of Toxicology*, vol. 86, no. 4, pp. 663–673, 2012, doi: 10.1007/s00204-011-0788-9.
- [275] United Nations Food and Agriculture Organization. FAO, "Pesticide Residues in Food," Geneva, 2003. [Online]. Available: <http://www.fao.org/3/y5221e/y5221e00.htm#Contents>.
- [276] Scientific Committee On Plants, "Opinion of the Scientific Committee on Plants on Specific Questions From the Commission Regarding the Evaluation of Paraquat in the Context of Council," Brussel, 2002.
- [277] European Chemicals Agency. ECHA, "Ibuprofen," 2008. <https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/1270/7/6/1#>.
- [278] Food And Drug Administration, "Center for Drug Evaluation and Pharmacology Review: Secukinumab," *Review Literature And Arts Of The Americas*, vol. 9, no. 020404, pp. 22–250, 1988.

## Anexo I. Cromatogramas obtenidos en el análisis de Ibuprofeno

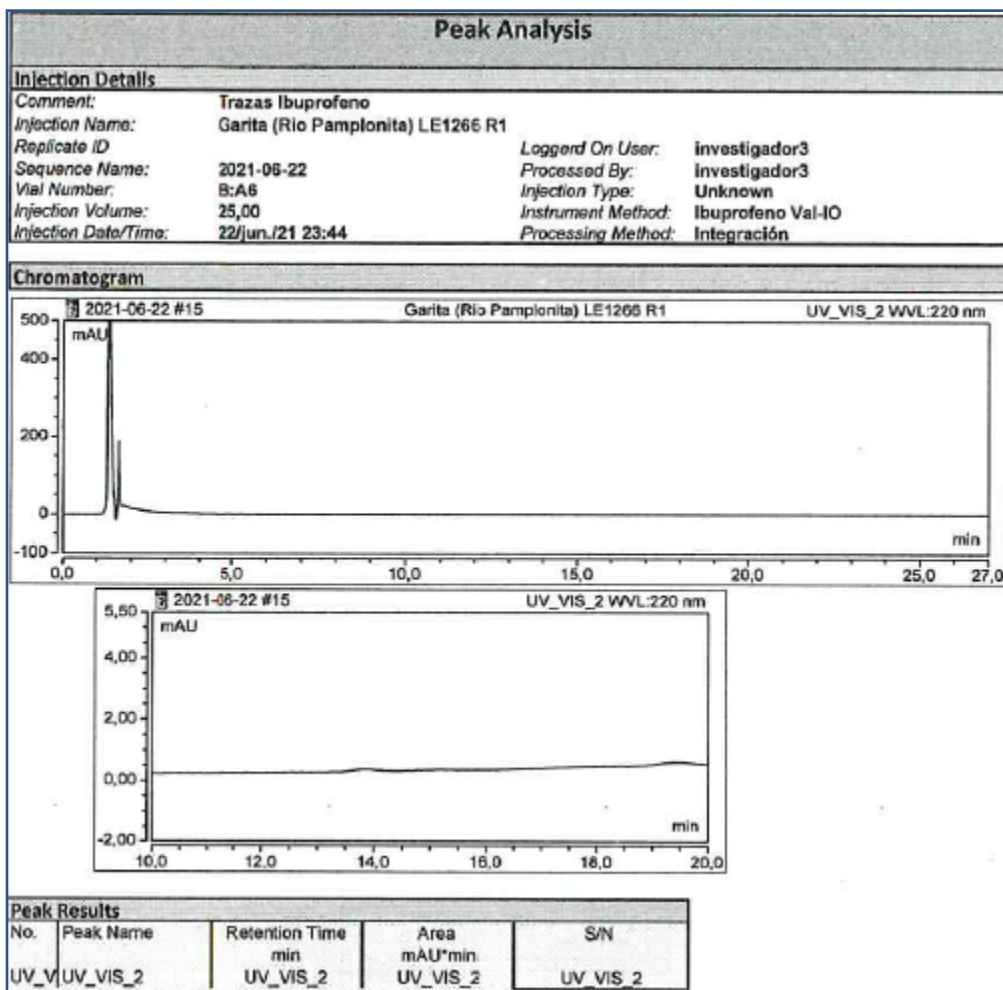
### Solución Diluyente



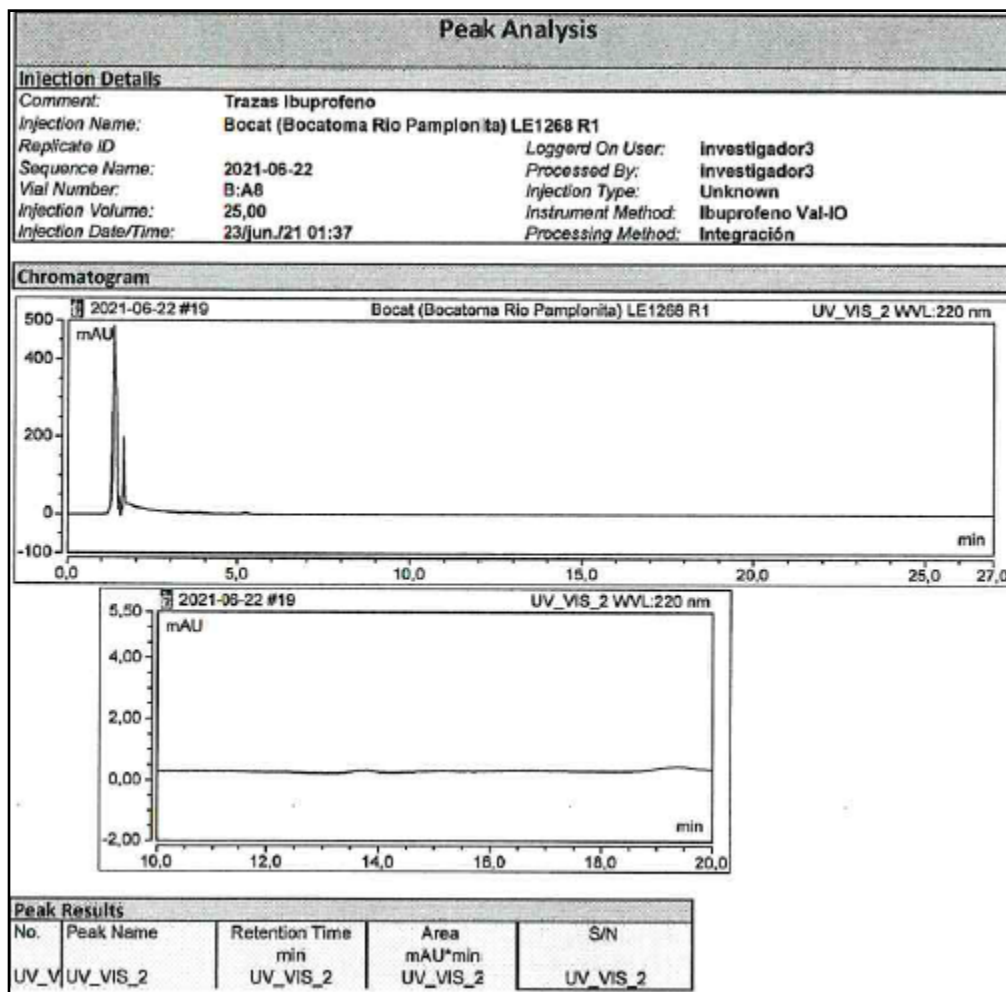
Blanco



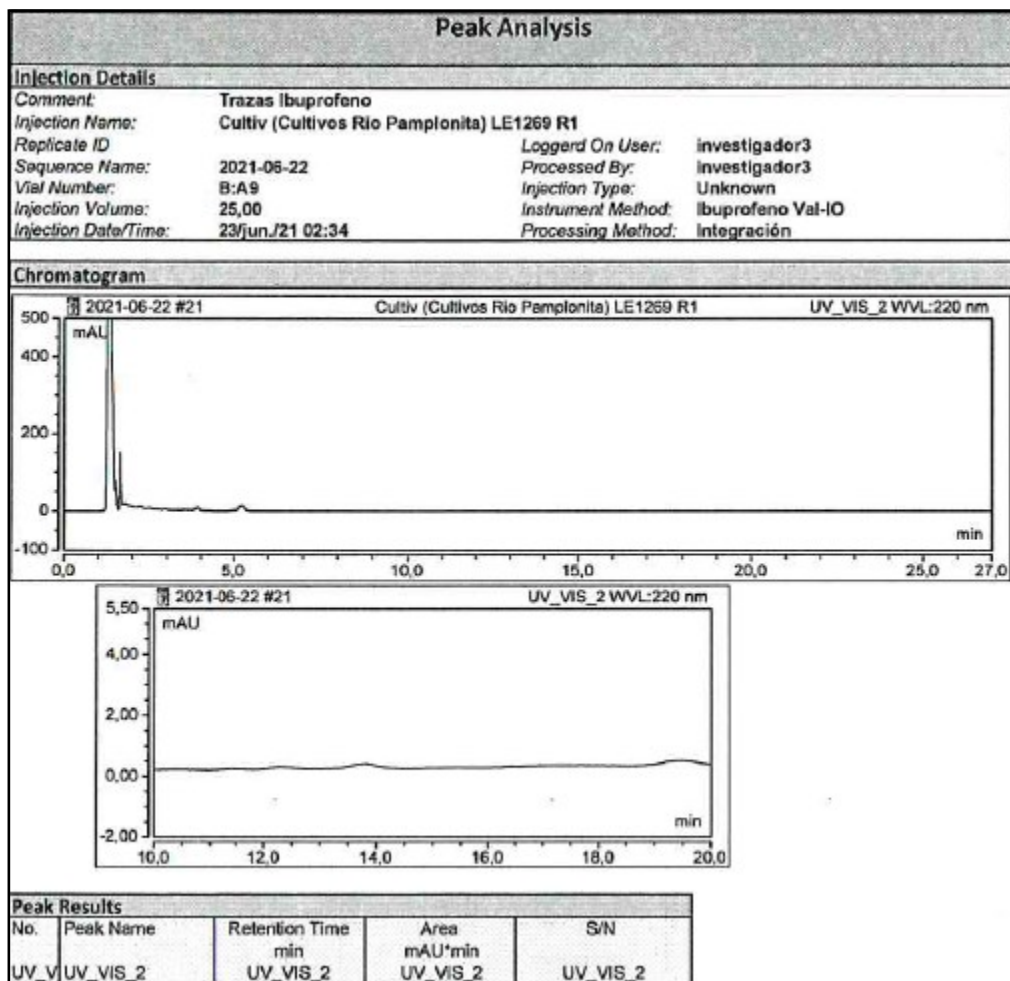
## La Garita – Río Pamplonita



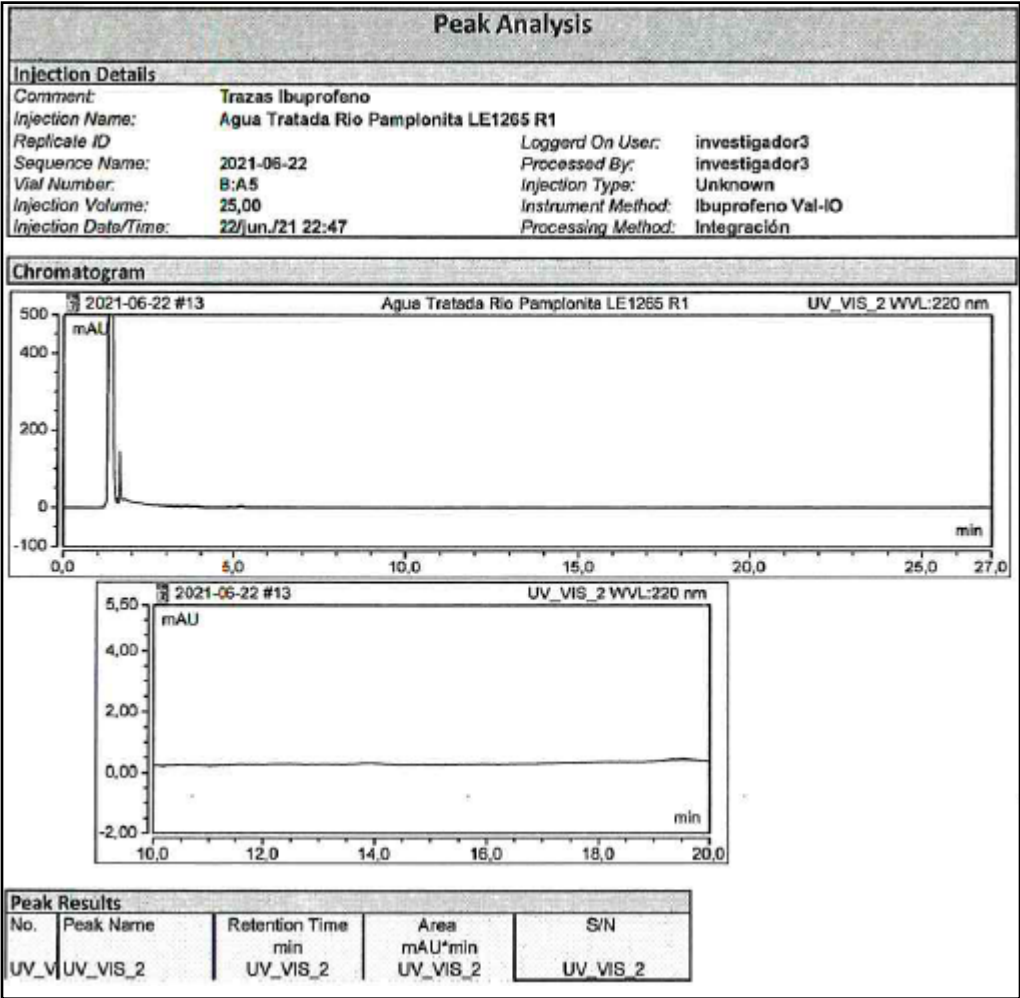
## Bocatoma – Río Pamplonita



## Cultivos – Río Pamplonita

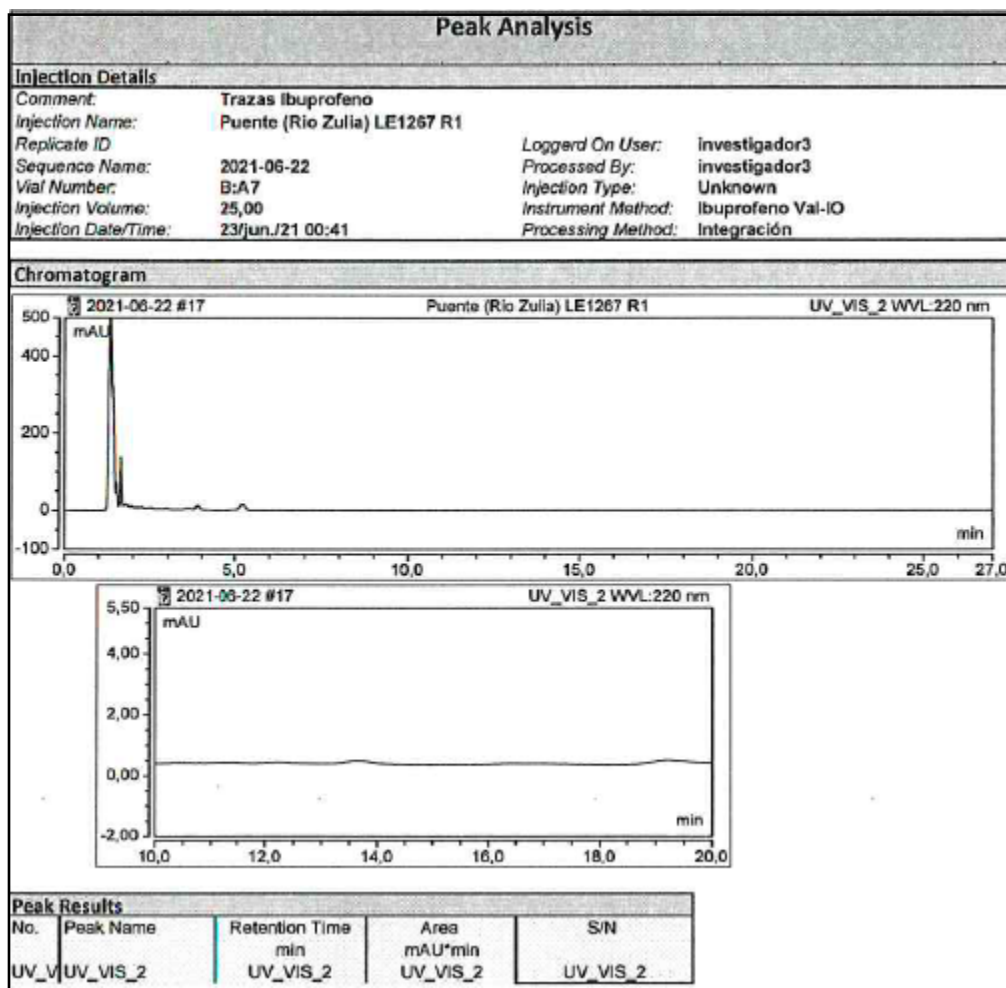


Agua Tratada – Río Pamplonita

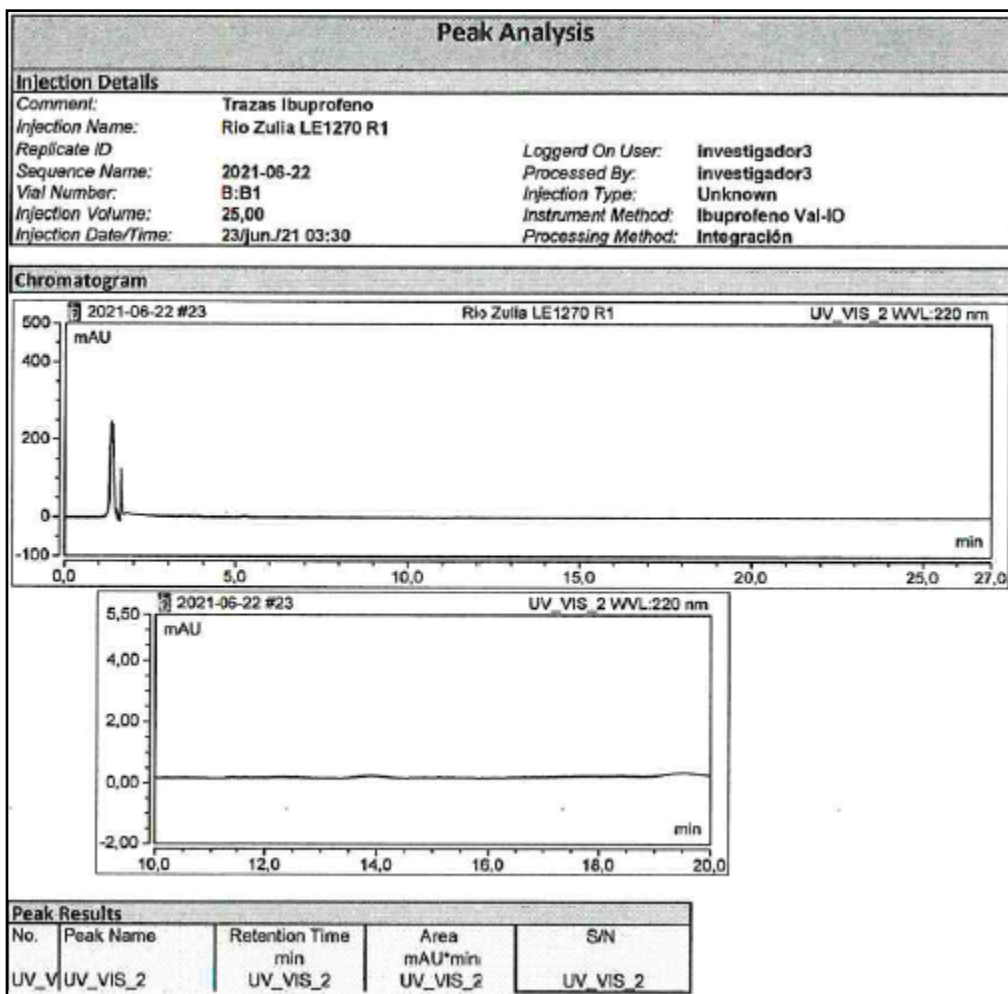




# Puente – Río Zulia



# Bocatoma – Río Zulia



## Río Zulia – Agua Tratada

